

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 11-170686

(43) 【公開日】 平成 11 年 (1999) 6 月 29 日 |

(54) 【発明の名称】 画像形成材料及び画像形成方法 |

(51) 【国際特許分類第 6 版】

B41M 5/00

C09D 11/02

【FI】 |

B41M 5/00 B

C09D 11/02

【審査請求】 未請求 |

【請求項の数】 6

【出願形態】 OL

【全頁数】 19

(21) 【出願番号】 特願平 9-341612

(22) 【出願日】 平成 9 年 (1997) 12 月 11 日 |

(71) 【出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 |

(72) 【発明者】

【氏名】 田口 慶一 |

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写

(57) 【要約】

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 170686

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) June 29 day

(54) [Title of Invention] IMAGE FORMING MATERIAL AND IMAGE FORMATION METHOD

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

B41M 5/00

C09D 11/02

[FI]

B41M 5/00 B

C09D 11/02

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 6

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 19

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9 - 341612

(22) [Application Date] 1997 (1997) December 11 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000005201

[Name] FUJI PHOTO FILM CO. LTD. (DB 69-053-6693)

[Address] Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City Nakanura 210

(72) [Inventor]

[Name] Taguchi Keiichi

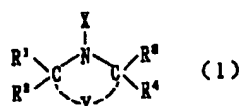
(57) [Abstract]

【課題】光堅牢性に優れた、インクジェット記録用紙、インクジェット用記録液及び画像形成方法を提供する。

【解決手段】下記一般式(1)で表わされる化合物を支持体上に設けられたインク受容層中に含有することを特徴とするインクジェット記録用紙、前記化合物を用いたインクジェット記録用記録液及び前記記録液を使用した画像形成方法。

【化1】

一般式(1)



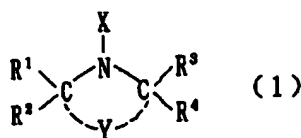
式中、YはC及びNとともに5～7員環を形成するのに必要な、非金属原子群を表わす。Xはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシラジカル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基又は水酸基を表わす。R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は水素原子又はアルキル基を表わす。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表わされる化合物を支持体上に設けられたインク受容層中に含有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【化1】

一般式(1)



式中、YはC及びNとともに5～7員環を形成するのに必要な、非金属原子群を表わす。Xはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシラジカル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基又は水酸基を表わす。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、各々水素原子又はアルキル基を表わす。ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>、Yのうちのいずれか2つの基が互いに結合して5～7員環を形成してもよい。

[Problem] It was superior in light fastness, inkjet recording paper form, recording liquid and image formation method for the inkjet are offered.

[Means of Solution] Recording liquid for inkjet recording which uses inkjet recording paper form and aforementioned compound which designate that it contains in ink receiving layer which can provide the compound being displayed with below-mentioned General Formula (I) on support as feature and image formation method which uses aforementioned recording liquid.

[Chemical Formula 1]

In Formula, Y with C and N is necessary in order to form 5 to 7 member ring, nonmetal atom group is displayed. X displays alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, aryl group, the acyl group, sulfonyl group, sulfinyl group, oxy radical, alkoxy group, aryloxy group, the acyloxy group or hydroxy group. R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> displays hydrogen atom or alkyl group.

[Claim(s)]

[Claim 1] Inkjet recording paper form which designates that it contains in ink receiving layer which can provide compound which is displayed with below-mentioned General Formula (I) on the support as feature.

[Chemical Formula 1]

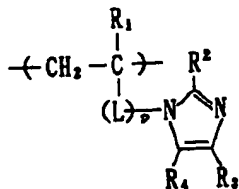
In Formula, Y with C and N is necessary in order to form 5 to 7 member ring, nonmetal atom group is displayed. X displays alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, aryl group, the acyl group, sulfonyl group, sulfinyl group, oxy radical, alkoxy group, aryloxy group, the acyloxy group or hydroxy group. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, display identical or different and each hydrogen atom or alkyl group mutually. Here, any 2 basis inside R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> and Y connecting mutually, it is possible to form 5 to 7-member ring.

【請求項2】 上記一般式(1)の化合物がアニオン性水溶性基を有し、且つ総炭素数が20以下であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録紙。

【請求項3】 インク受容層に、少なくとも、下記一般式(II)で表される単位を60モル%以上含むポリマー媒染剤を含有することを特徴とする請求項1又は2記載のインクジェット記録用紙。

【化2】

一般式(II)



式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表し、直鎖でも分岐していてもよい。Lは2価の連結基を表す。pは0または1を表す。

【請求項4】 水溶性染料を含有する水性インクジェット記録用記録液において、上記一般式(1)で表わされる化合物を記録液全量に対して0.1-20重量%含有することを特徴とする水性インクジェット記録用記録液。

【請求項5】 上記一般式(1)の化合物がアニオン性水溶性基を有し、且つ総炭素数が20以下であることを特徴とする請求項4記載のインクジェット記録用記録液。

【請求項6】 支持体上に、少なくとも、上記一般式(II)で表される単位を60モル%以上含むポリマー媒染剤を含有する層を少なくとも一層有する記録媒体に請求項4又は5記載の水性インクジェット記録液を用いてインクジェット記録させる画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、画像の光堅牢性に優れ

[Claim 2] Compound of above-mentioned General Formula (I) has anionic water-soluble group, inkjet recording paper which is stated in Claim 1 which designates that and total number of carbon atoms are 20 or below as feature.

[Claim 3] In ink receiving layer, inkjet recording paper form which is stated in Claim 1 or 2 which designates that polymer mordant dye which unit which at least, is displayed with the below-mentioned General Formula (II) 60 mole% or greater is included is contained as feature.

[Chemical Formula 2]

In Formula, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> display hydrogen atom or alkyl group in respective independence, are possible to have diverged even with straight chain. L displays connecting group of dibasic. p displays 0 or 1.

[Claim 4] Compound which is displayed with above-mentioned General Formula (I) in the recording liquid for water-based inkjet recording which contains water soluble dye, vis-a-vis recording liquid total amount the 0.1 - 20 weight% recording liquid for water-based inkjet recording which designates that it contains as feature.

[Claim 5] Compound of above-mentioned General Formula (I) has anionic water-soluble group, recording liquid for the inkjet recording which is stated in Claim 4 which designates that and total number of carbon atoms are 20 or below as feature.

[Claim 6] On support, making use of water-based inkjet recording liquid which in recording medium which the at least one layer it possesses layer which contains polymer mordant dye which unit which at least, is displayed with above-mentioned General Formula (II) 60 mole% or greater is included in Claim 4 or 5 is stated inkjet recording image formation method which is done.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards image

ISTA's Paterra(tm), Version 1.5 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: <http://www.intlscience.com> Tel:800-430-5727)

P.3

BEST AVAILABLE COPY

た画像形成方法に関する。さらには、本発明はインクジェット記録及びインクジェットプリンター等による画像形成方法に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、パーソナルコンピュータの普及に伴い、インクジェットプリンターを始めとするプリンターが急速に普及している。さらに、写真画質のスキャナー、フォトCDさらにはデジタルカメラの普及に伴い、デジタル化した写真画像をプリントするプリントシステムの需要が急速に増えつつある。特に簡易で安価なインクジェットプリンターの普及は著しく、その画像の画質に対する要求も年々高いものになりつつある。

【0003】インクジェットシステムとしては、例えば、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式、無色透明のインクを用いる方式など、数多くの新方式が提案、実用化されている。特に最近、プリント速度が速く、濃度が低いインクを多量に噴射する傾向にある。

【0004】インクジェット記録方式に使用される記録媒体としては、従来、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上にインク受容層を設けた記録用シートが使用されていた。しかしながら、これらの記録シートを用いた場合、インクのにじみが多い、光沢性が低いなど、高い解像度と光沢性が求められる写真画質の分野では使用できうるものなかった。

【0005】このような問題を解決するために紙の両面を樹脂で被覆した樹脂被覆紙、いわゆるRC（レジンコート）紙を支持体としてゼラチンをインク受容層に用いるインクジェット用記録シートの技術が特開平4-216990号公報、同6-64306号公報等に記載されている。また、インクジェットプリンターで出力する画像の外観と感触を従来の写真に近づける方法として、特開平7-179032号公報には、インク受容層に合成親水性樹脂を含む記録媒体およびそれを用いたインクジェット記録方法が開示されている。さらに、その画像の画質と安定性を高める方法として、特開平8-244336号公報には、インク受容層にゼラチンおよび塩基性ラテックスを含有し、樹脂被覆した支持体を用いる方法が開示されている。

【0006】これらのシステムおよび記録媒体の改良により

formation method which is superior in light fastness of the image. Furthermore, as for this invention it regards image formation method due to inkjet recording and ink jet printer etc.

[0002]

[Prior Art] Recently, attendant upon spread of personal computer, printer which begins ink jet printer has spread quickly. Furthermore, scanner of photograph image quality, photo CD furthermore demand of printing system which prints photograph image which digital trend is done is increasing quickly attendant upon spread of digital camera. Especially, being simple, spread of inexpensive ink jet printer is considerable, it is becoming something where also request for image quality of image is high yearly.

[0003] As inkjet system, many new system such as system which improves the image quality ink where concentration which is named for example photo ink is low the system which large number injection is done, making use of ink of plural where concentration differs substantially in same shade with small volume and system which uses ink of colorless and transparent being proposed and being utilized. Especially, recently, printing speed is quick, ink where concentration is low in large amount there is a tendency which spray is done.

[0004] Until recently, recording sheet which provides ink receiving layer on support which is named conventional paper and inkjet recording paper form was used as recording medium which is used for ink jet recording. But, when these recording sheet are used, blot of ink is many, there were not any which can use with field of photograph image quality where it can seek high resolution and glossiness where glossiness such as is low, can.

[0005] Technology of recording sheet for inkjet which uses gelatin for the ink receiving layer with resin-coated paper and so-called RC(resin coating) paper which in order to solve this kind of problem covered both sides of paper with resin as support is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-216990 disclosure and same 6-64306 disclosure etc. In addition, recording medium which includes synthetic hydrophilic resin in ink receiving layer and inkjet recording method which uses that are disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-179032 disclosure as external appearance of image which is outputted with ink jet printer and method which brings close feel to conventional photograph. Furthermore, in Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-244336 disclosure, gelatin and basic latex are contained in the ink receiving layer and image quality of image and method which raises the stability, method which uses support which resin coating is done is disclosed.

[0006] With these system and improvement of recording medium

、インクジェットの画質は、写真に近づいてきた。このため、画質以外の性能についても写真と比較されるようになり、特に画像の光堅牢性が大きく劣っていることが問題となっていた。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光堅牢性に優れた画像を形成する方法を提供することにある。さらには、インクジェットなどのデジタル画像情報をプリントするプリンター、性能が向上しプリント速度が速くなったインクジェットプリンターや、濃度の薄いインク滴を多数噴射することで画質を改良したインクジェットプリンターで、光堅牢性に優れた画像を形成する方法を提供することにある。

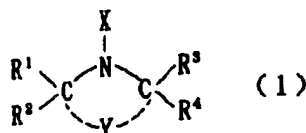
[0008]

【課題を解決するための手段】このような目的は、以下の手段により達成された。下記一般式(1)で表わされる化合物を支持体上に設けられたインク受容層中に含有することを特長とするインクジェット記録用紙。

[0009]

[化3]

一般式(1)



【0010】式中、YはC及びNとともに5～7員環を形成するのに必要な、非金属原子群を表わす。Xはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシラジカル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基又は水酸基を表わす。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、各々水素原子またはアルキル基を表わす。ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>、Yのうちのいずれか2つの基が互いに結合して5～7員環を形成してもよい。上記一般式(1)の化合物がアニオン性水溶性基を有し、且つ総炭素数が20以下であることを特徴とするインクジェット記録紙。インク受容層に、上記一般式(1)で表わされる化合物及び、少なくとも、下記一般式(II)で表される単位を60モル%以上含むポリマー媒染剤を含有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

m, image quality of the inkjet got near to photograph. Because of this, it reached point where photograph it is compared concerning performance other than image quality, it had become problem for the light fastness of especially image to be inferior largely.

[0007]

[Problems to be Solved by the Invention] Objective of this invention is to offer method which forms image which is superior in light fastness. Furthermore, printer and performance which print inkjet or other digital image information improve and with ink jet printer which improves image quality by fact that large number spray it does ink drop where ink jet printer and concentration where printing speed has become quick are thin, it is to offer method which forms image which is superior in light fastness.

[0008]

[Means to Solve the Problems] This kind of object was achieved by means below. inkjet recording paper form which designates that it contains in ink receiving layer which can provide compound which is displayed with below-mentioned General Formula (I) on the support as feature.

[0009]

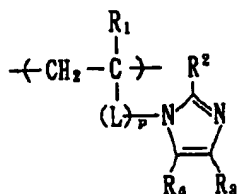
[Chemical Formula 3]

[0010] In Formula, Y with C and N is necessary in order to form 5 to 7-member ring, nonmetal atom group is displayed. X displays alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, aryl group, the acyl group, sulfonyl group, sulfinyl group, oxy radical, alkoxy group, aryloxy group, the acyloxy group or hydroxy group. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, display identical or different and each hydrogen atom or alkyl group mutually. Here, any 2 basis inside R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> and Y connecting mutually, it is possible to form 5 to 7-member ring. compound of above-mentioned General Formula (I) has anionic water-soluble group inkjet recording paper which designates that and total number of carbon atoms are 20 or below as feature. In ink receiving layer, inkjet recording paper form which designates that polymer mordant dye which the compound which is displayed with above-mentioned General Formula (I) and unit which at least, is displayed with below-mentioned General Formula (II) (

[0011]

[化4]

一般式 (II)



【0012】式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表し、直鎖でも分岐していてもよい。Lは2価の連結基を表す。pは0または1を表す水溶性染料を含有する水性インクジェット記録用記録液において、上記一般式 (I) で表わされる化合物を記録液全量に対して0.1〜20重量%含有することを特徴とする水性インクジェット記録用記録液。上記一般式 (I) の化合物がアニオン性水溶性基を有し、且つ総炭素数が20以下であることを特徴とするインクジェット記録用記録液。支持体上に、少なくとも、上記一般式 (II) で表される単位を60モル%以上含むポリマー-媒染剤を含有する層を少なくとも一層有する記録媒体に、上記一般式 (I) で表わされる化合物を記録液全量に対して0.1〜20重量%含有することを特徴とする水性インクジェット記録液を用いてインクジェット記録させる画像形成方法。

[0013]

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明に用いることのできる一般式 (I) について詳しく述べる。式 (I) 中、Yによって形成される5〜7員環として、好ましい例として、例えばピロリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、ピペリジン環等が挙げられる。

【0014】Xで表わされるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-オクチル基、ベンジル基、ヘキサデシル基、アルケニル基としては、例えばアリル基、オレイル基等が、アルキニル基としては、例えばエチニル基等が、アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が、アシル基としては例えばアセチル基、ベンゾイル基

mole% or greater is included is contained as feature.

[0011]

[Chemical Formula 4]

[0012] In Formula, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> display hydrogen atom or alkyl group in respective independence, are possible to have diverged even with straight chain. L displays connecting group of dibasic. As for p compound which is displayed with above-mentioned General Formula (I) in recording liquid for water-based inkjet recording which contains water soluble dye which displays 0 or 1, vis-a-vis recording liquid total amount 0.1 - 20 wt% recording liquid for the water-based inkjet recording which designates that it contains as feature. compound of above-mentioned General Formula (I) has anionic water-soluble group, recording liquid for the inkjet recording which designates that and total number of carbon atoms are 20 or below as feature. On support, in recording medium which at least one layer it possesses layer which contains polymer mordant dye which unit which at least, is displayed with above-mentioned General Formula (II) 60 mole% or greater is included, 0.1 - 20 wt% feature it does that it contains compound which is displayed with the above-mentioned General Formula (I) vis-a-vis recording liquid total amount making use of water-based inkjet recording liquid the inkjet recording image formation method which is done.

[0013]

[Embodiment of Invention] This invention is explained in detail below. You express in detail concerning General Formula (I) which can use for the this invention. You can list for example pyrrolidine ring, piperazine ring, morpholine ring and piperidine ring etc as the 5 to 7-member ring which is formed in Formula (I), by Y, as desirable example.

[0014] Is displayed with X as alkyl group which, for example n-ethyl group, ethyl group, n-propyl group, iso-propyl group, n-butyl group, t-butyl group, n-octyl group, benzyl group, hexadecyl group, As alkenyl group, for example allyl group, oleyl group etc, As alkynyl group, for example ethynyl group etc, As aryl group, for example phenyl group, naphthyl group etc, for example acetyl group, benzoyl group and

、ペンタノイル基等が、スルホニル基としては、例えばメタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等が、スルフィニル基としては、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等が、アルコキシ基としては、例えばメチルオキシ基、エチルオキシ基、*i*-プロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*t*-オクチルオキシ基、ベンジルオキシ基等が、アリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基、アシルオキシ基としては、例えばアセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。これらの基はいずれも置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、スルホニル基、カルボキシル基、ヒドロキシ基等が挙げられる。

【0015】 $R^1 \sim R^4$ は、水素原子またはアルキル基( $X$ のアルキル基と同様の範疇から選ばれる)を表わす。一般式(1)で表わされる化合物は、アニオン性水溶性基を有することが好ましい。アニオン性水溶性基は $pK_a$ が1以上12以下の解離基を有する基である。ここでいう $pK_a$ の値は、室温下、一般式(1)で表わされる化合物をテトラヒドロフラン(THF)/水=6/4に溶解したときの酸解離係数を表わす。アニオン性水溶性基の $pK_a$ は、より好ましくは3以上12以下であり、もっとも好ましくは5以上11以下である。アニオン性水溶性基の好ましい例としては、 $-OH$ 基、 $-SO_3^-H$ 基、 $-NH-SO_2^-$ 基、フェノール性水酸基、 $-CONHCO^-$ 基、 $-CONH-SO_2^-$ 基、 $-CON(R^1)-OH$ 基、 $-COOH$ 基、 $-SO_2-NH-SO_2^-$ 基を含む基が挙げられる。中でも、 $-NH-SO_2^-$ 基、フェノール性水酸基、 $-CONHCO^-$ 基、 $-CONH-SO_2^-$ 基、 $-SO_2-NH-SO_2^-$ 基がより好ましい。また、一般式(1)で表わされる化合物は、総炭素数が20以下であることが好ましい。

【0016】以下に一般式(1)で示される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】

pentanoyl group etc, as sulfonyl group as acyl group, you can list for example acetyl oxy group for example methyl oxy group, ethyl oxy group, *i*-propyl oxy group, *n*-butyl oxy group, the cyclohexyloxy group, *n*-octyl oxy group, *t*-octyloxy group and benzyloxy group etc, as aryloxy group, as the for example phenoxy group and acyloxy group, and benzoyl oxy group etc for example methane sulfonyl group, benzene sulfonyl group and the toluene sulfonyl group for example methane sulfinyl group and benzene sulfinyl group etc as alkoxy group as sulfinyl group. these groups in each case has been allowed to have possessed substituent, as this substituent sulfonyl group, carboxyl group and hydroxyl group etc can list.

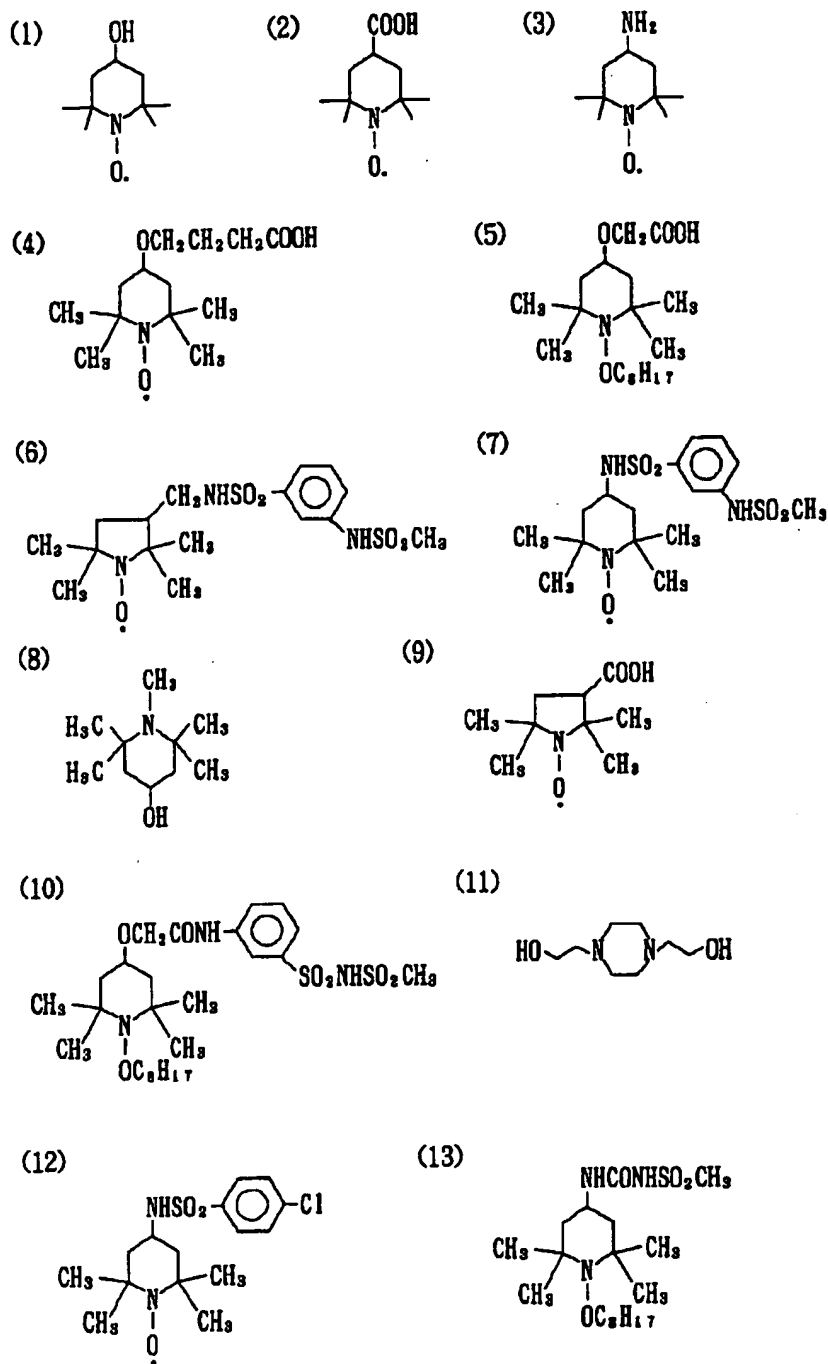
【0015】 $R^1$  to  $R^4$  displays hydrogen atom or alkyl group (It is chosen from category which is similar to alkyl group of the  $X$ ). As for compound which is displayed with General Formula (I), is desirable to possess anionic water-soluble group. anionic water-soluble group is group where  $pK_a$  has dissociative group 1 or more 12 or less. Value of  $pK_a$  referred to here, when under room temperature, melting the compound which is displayed with General Formula (I) in tetrahydrofuran (THF)/water = 6/4, displays acid dissociated coefficient.  $pK_a$  of anionic water-soluble group is more preferably 3 or greater 12 or less, most is preferably 5 or greater 11 or less.  $-OH$  group,  $-SO_3H$  group and  $-NH-SO_2^-$  basis, you can list phenolic hydroxy group,  $-CONHCO^-$ -basis,  $-CONH-SO_2^-$ -basis and basis which includes  $-CON(R^1)-OH$  group,  $-COOH$  group and  $-SO_2-NH-SO_2^-$ -basis as example where anionic water-soluble group is desirable.  $-NH-SO_2^-$ -basis, phenolic hydroxy group  $-CONHCO^-$ -basis,  $-CONH-SO_2^-$ -basis and  $-SO_2-NH-SO_2^-$ -basis are more desirable even among them. In addition, as for compound which is displayed with General Formula (I), it is undesirable for total number of carbon atoms to be 20 or below

【0016】Embodiment of compound which below is shown with General Formula (I) is shown, but this invention is not something which is limited in these.

【0017】

[化5]

[Chemical Formula 5]



[0018]

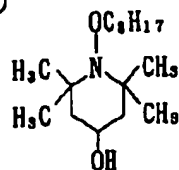
[0018]



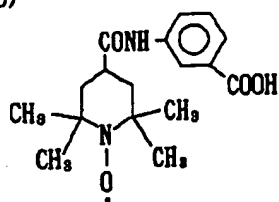
[化 6]

[Chemical Formula 6]

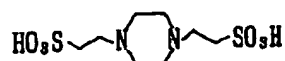
(14)



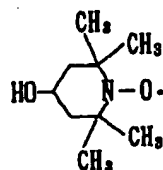
(15)



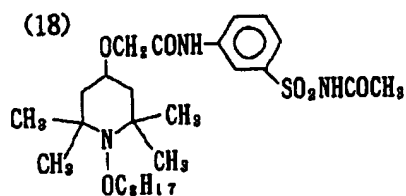
(16)



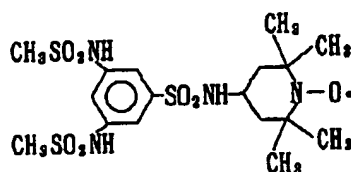
(17)



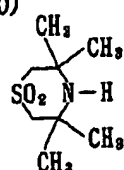
(18)



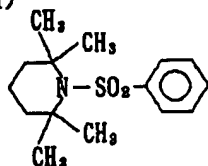
(19)



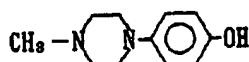
(20)



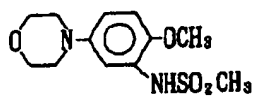
(21)



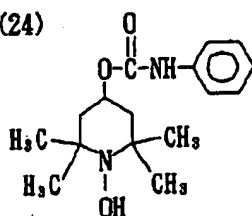
(22)



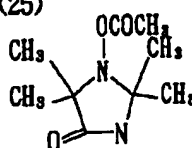
(23)



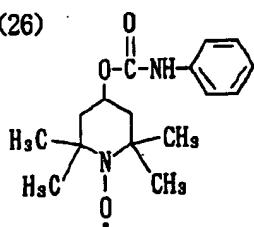
(24)



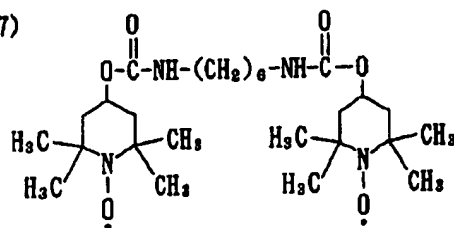
(25)



(26)



(27)



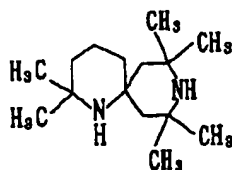
[0019]

[0019]

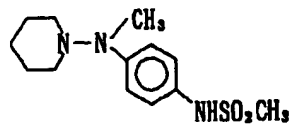
【化 7】

[Chemical Formula 7]

(28)



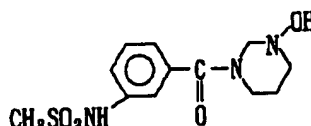
(29)



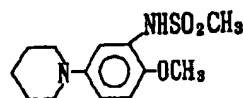
(30)



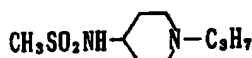
(31)



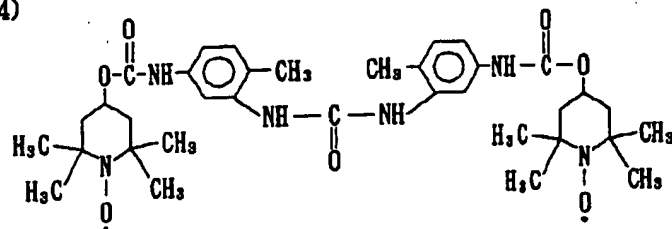
(32)



(33)



(34)



【0020】本発明の化合物は、有機化学合成協会誌、29(4)、366(71)、特開昭49-53571号、同49-53572号、同49-53573号、同49-53574号、特公昭49-20974号、欧州公開特許第264,730号、米国特許第4,639,415号記載の方法に準じて容易に合成することができる。

【0021】本発明に用いられる一般式(I)の化合物をインクジェット記録紙のインク受容層に含有させる方法としては、水やメタノール等の極性溶媒に一般式(I)の化合物を溶解してインク受容層用の塗布液に加える方法、ポリマー媒染剤に一般式(I)の化合物分子を付加する方法(共重合など)、ポリマー媒染剤に一般式(I)の化合物を媒染させる方法、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーに付加し

[0020] It can synthesize compound of this invention, easily or organic chemical synthesis society magazine, the 29(4) and 366(71), according to method which is stated in the Japan Unexamined Patent Publication Showa 49-53571 number, same 49-53572 number, same 49-53573 number, the same 49-53574 number, Japan Examined Patent Publication Sho 49-20974 number, European Unexamined Patent Publication 264,730 number and U. S. Patent No. 4,639,415 number.

[0021] Melting compound of General Formula (I) in water and methanol or other polar solvent as method which contains compound of General Formula (I) which is used for this invention in the ink receiving layer of inkjet recording paper, method of adding to coating solution for the ink receiving layer, method which adds compound molecule of General Formula (I) to polymer mordant dye (Such as copolymerization), in the

て添加する方法、これらを併合した方法、特開平4-125559号記載のオイルプロテクト法などがあるが、最も好ましくは水またはメタノールのような極性溶媒に溶解してインク受容層用の塗布液に加える方法である。本発明に用いられる一般式(1)の化合物をインクジェット記録用記録液に添加する方法は、インクジェット記録紙のインク受容層に含有させる方法と全く同様にして行えるが、最も好ましくは水またはメタノールのような極性溶媒に溶解してインクインクジェット記録用記録液に添加する方法である。

【0022】インク受容層及びインクジェット記録液に添加する一般式(1)の化合物は、プレカーサーの形であってもよい。インク受容層に添加する一般式(1)の化合物の量は、画像を形成する色素のモル数に対して0.1倍から100倍添加するのが好ましい。具体的にはインク受容層中に0.1 mmol/m<sup>2</sup> ~ 100 mmol/m<sup>2</sup> 添加するのが好ましい。より好ましくは0.3 mmol/m<sup>2</sup> ~ 30 mmol/m<sup>2</sup>。最も好ましい範囲は、0.5 mmol/m<sup>2</sup> ~ 15 mmol/m<sup>2</sup> である。

【0023】本発明に用いることのできる一般式(II)の化合物について詳しく述べる。本発明に用いることのできるポリマー媒染剤は、一般式(II)で表される単位を60モル%以上含む。一般式(II)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素原子あるいは炭素数1~6個の低級アルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-アミル基、n-ヘキシル基などを表し、水素原子あるいはメチル基、エチル基が特に好ましい。Lは1~約20個の炭素原子を有する2価の連結基、例えばアルキレン基、フェニレン基、アリレン基などを表す。これら2価の連結基の好ましい具体例を以下に示す。

【0024】

polymer mordant dye method mordant of doing compound of General Formula (I). Adding to poly vinyl alcohol or other water soluble polymer, method of adding. Method of merging these. There is a oil protect method etc which, is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 125559 number, but melting in polar solvent most preferably water or like methanol, it is a method which it adds to coating solution for ink receiving layer. It can do method which adds compound of General Formula (I) which is used for this invention to recording liquid for inkjet recording, completely in same way as method which is contained in ink receiving layer of inkjet recording paper, but melting in polar solvent most preferably water or like methanol, it is a method which it adds to recording liquid for inkjet recording.

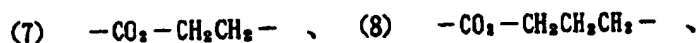
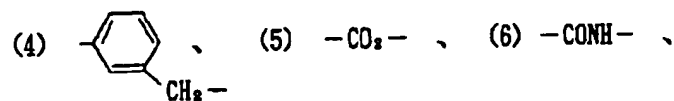
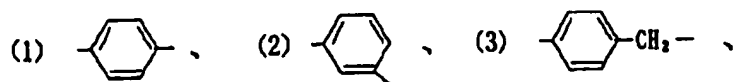
[0022] Compound of General Formula (I) which is added to ink receiving layer and inkjet recording liquid maybe shape of precursor. As for quantity of compound of General Formula (I) which is added to the ink receiving layer, 100 times it is desirable from 0.1 time vis-a-vis number of moles of dye which forms image to add. It is desirable 0.1 mmol / m<sup>2</sup> to 100 mmol / m<sup>2</sup> to add concretely in ink receiving layer. more preferably 0.3 mmol / m<sup>2</sup> to 30 mmol / m<sup>2</sup>. Most desirable range is 0.5 mmol / m<sup>2</sup> to 15 mmol / m<sup>2</sup>.

[0023] You express in detail concerning compound of General Formula (II) which can use for this invention. polymer mordant dye which can use for this invention 60 mole% or greater includes unit which is displayed with General Formula (II). In General Formula (II), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> display hydrogen atom or carbon number 1 to 6 lower alkyl group, for example methyl group, ethyl group, n-propyl group, the n-butyl group, n-amyl group and n-hexyl group etc in respective independence, the hydrogen atom or methyl group and ethyl group especially are desirable. L connecting group of divalent where 1 to approximately 20 has carbon atom, displays for example alkylene group, phenylene group and arylene group etc. embodiment where connecting group of these divalent is desirable is shown below.

[0024]

【化 8】

[Chemical Formula 8]



【0025】本発明の一般式 (II) で表されるモノマー単位  
の好ましい具体例を以下に示す。但し、これらに限定される  
わけではない。

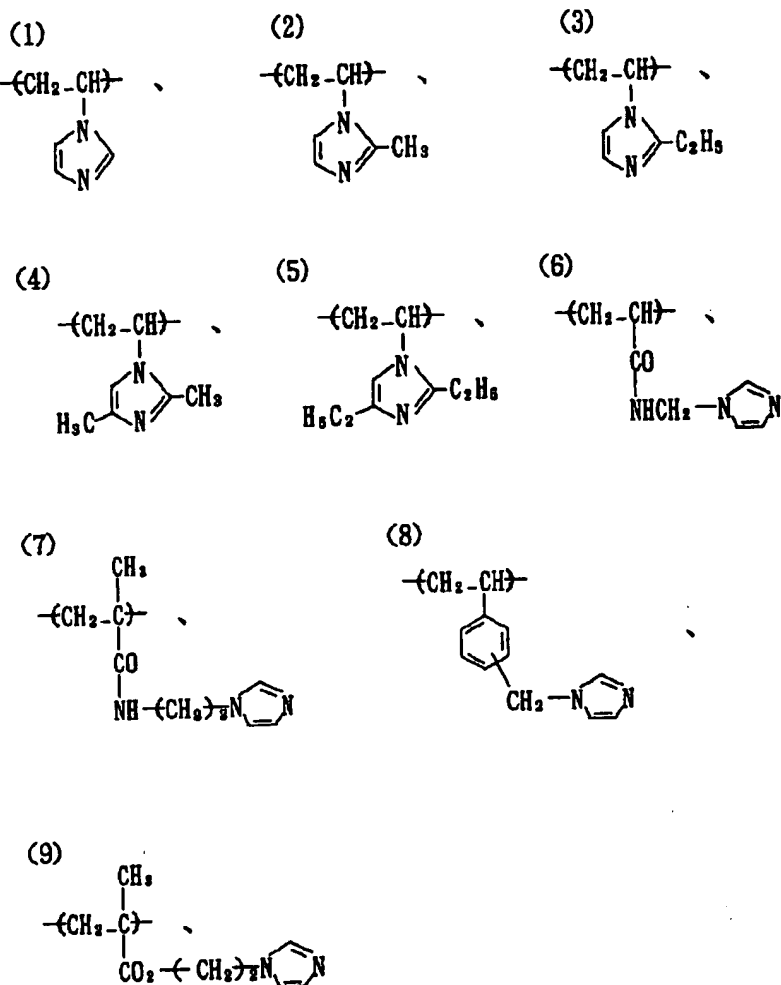
[0025] Embodiment where monomer unit which is displayed with  
General Formula (II) of the invention is desirable is shown  
below. However, it is not case that it is limited in these.

【0026】

[0026]

【化 9】

[Chemical Formula 9]



【0027】本発明に用いることのできるポリマー媒染剤は、一般式 (II) 以外のモノマー単位を含んでもよく、好ましいモノマー単位としては例えばピロリドン類、アクリル酸エステル類（例えば、*n*-ブチルアクリレート）、メタクリル酸エステル類（例えば、*n*-ブチルメタクリレート）、アクリルアミド類（例えば、ジアセトンアクリルアミド）、メタクリルアミド類（例えば、*n*-ブチルメタクリルアミド）、ステレン類（例えば、ステレンスルフィン酸）等が挙げられる。また、特開昭59-169042号、特開昭62-244036号等に記載されているコモノマーを含有してもよい。また、これらのモノマー単位を2種以上用いてもよい。

【0028】本発明に用いることのできるポリマー媒染剤の分子量は、 $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$  が好ましい。分子量が小さすぎるとポリマーが移動しやすくなり、また分子量が大きすぎると塗布に支障を生じることがある。

[0027] For example pyrrolidone and acrylic acid ester (for example *n*-butyl acrylate), methacrylic acid ester (for example *n*-butyl methacrylate), you can list acrylamides (for example diacetone acrylamide), the methacrylamides (for example *n*-butyl methacrylamide) and styrene (for example styrene sulfonic acid) etc as monomer unit polymer mordant dye which can use for this invention may include monomer unit other than General Formula (II), is desirable. In addition, it is possible to contain comonomer which is stated in the Japan Unexamined Patent Publication Showa 59 - 169042 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 62 - 244036 number etc. In addition, 2 kinds or more it is possible to use these monomer unit.

[0028] As for molecular weight of polymer mordant dye which can use for this invention,  $5 \times 10^3$  to  $1 \times 10^7$  is desirable. When molecular weight is too small, when polymer becomes easy to move, in addition molecular weight is too large, there are

times when hindrance is caused in application.

【0029】以下に本発明に使用されるポリマー媒染剤の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、2種以上併用しても構わない。

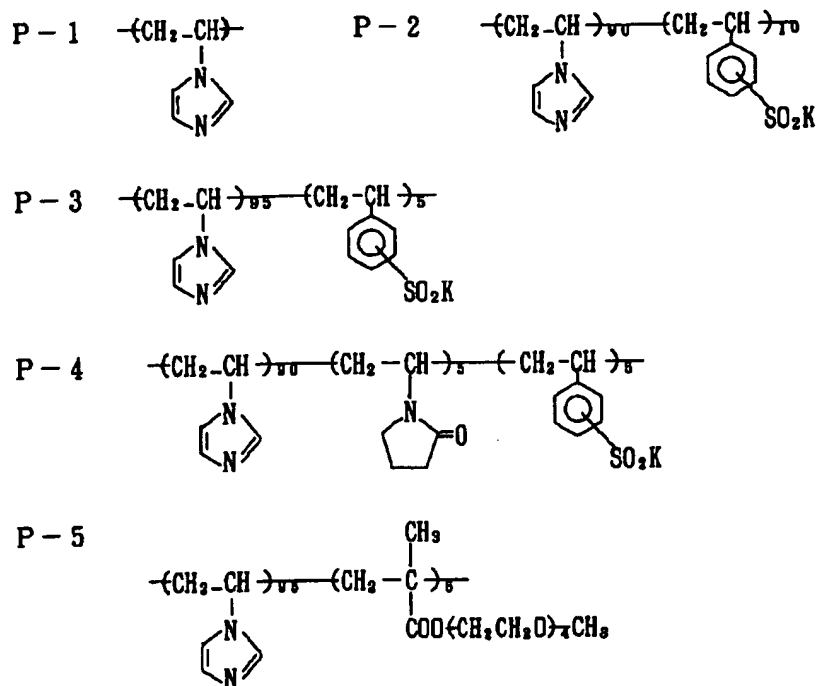
[0029] Embodiment where polymer mordant dye which is used or this invention below is desirable is shown, but this invention is not something which is limited in these. In addition, 2 kinds or more it is possible to jointly use.

【0030】

[0030]

【化10】

[Chemical Formula 10]



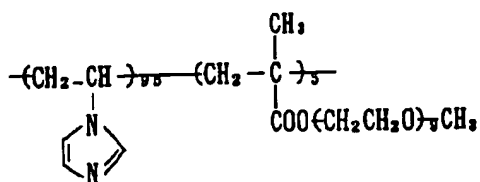
【0031】

[0031]

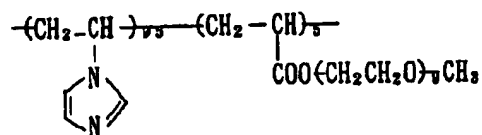
【化 11】

[Chemical Formula 11]

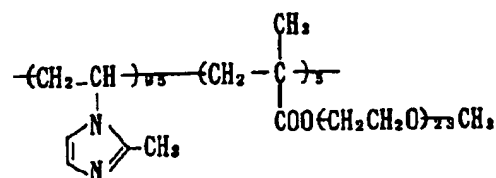
P-6



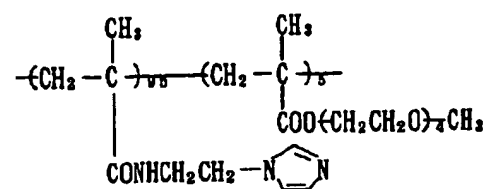
P-7



P-8



P-9



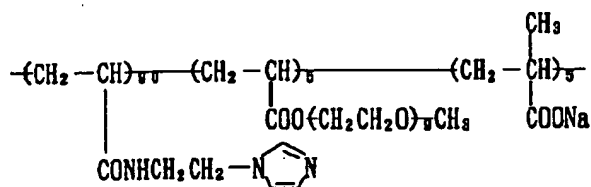
【0032】

[0032]

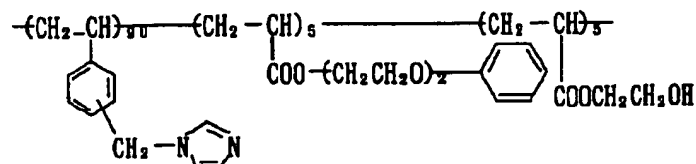
[化 12]

[Chemical Formula 12]

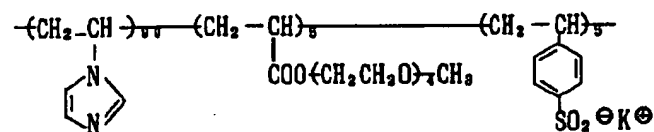
P-10



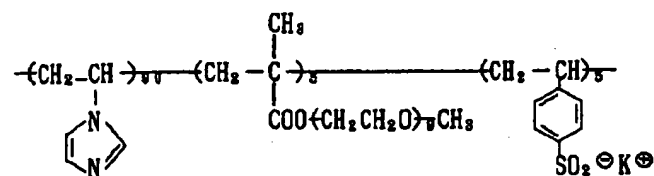
P-11



P-12



P-13

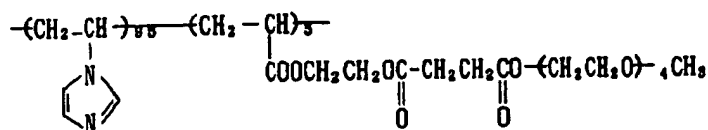


[0033]

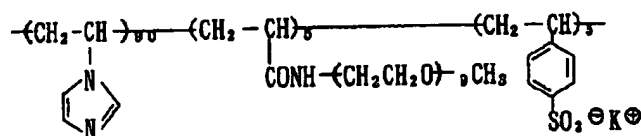
[0033]



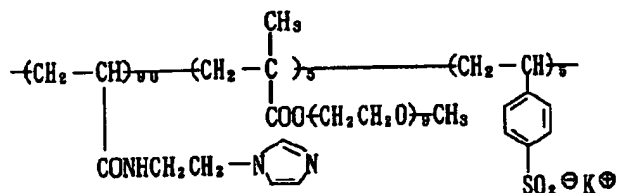
P-14



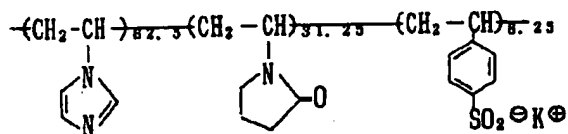
P-15



P-16



P-17



【0034】これら本発明の合成法は、特開昭62-244043号等に記載されており、容易に合成可能である。

[0034] Synthetic method of these this invention is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62 - 244043 number etc, it is asynthesizable easily.

【0035】また、ポリマー媒染剤の塗布量は、染料の量、ポリマー媒染剤の種類や組成などに応じて、当業者が容易に定めることができるが、約0.2～約30g/m<sup>2</sup>が適当であり、なかでも0.5～15g/m<sup>2</sup>で使用するのが好ましい。その場合、膜厚は0.5～50μmが好ましく、1～50μmがさらに好ましい。本発明の記録媒体は、該媒染層を少なくとも一層有すればよいが、必要に応じて保護層、白地改良のための蛍光増白剤を有する層、カール防止層などの補助層を設けることができる。特に、保護層、白地改良のための蛍光増白剤を有する層を設けるのは有効である。媒染層および補助層を合わせた被覆層全体の膜厚は、3μm以上50μm以下が好ましく、5μm以上25μm以下がさらに好ましい。また、被覆層は、支持体の片側のみならず両側に設けてもよい。

[0035] In addition, person skilled in the art can coating amount of polymer mordant dye, decide easily the quantity of dye, according to types and composition etc of the polymer mordant dye, but approximately 0.2 to approximately 30 g/m<sup>2</sup> is suitable, it is undesirable even among them to use with 0.5 to 15 g/m<sup>2</sup>. In that case, film thickness 0.5 to 50 μm is desirable, 1 to 50 μm furthermore is desirable. said mordant layer at least one layer it should have possessed recording medium of this invention, but it is possible to provide layer and curl-preventing layer or other auxiliary layer which possess the fluorescent whitener for according to need protective layer and white area improvement. Especially, it is effective to provide layer which possesses the fluorescent whitener for protective layer and white area improvement. As for film thickness of coating layer entirety which adjusts mordant layer and auxiliary layer, the 3 μm or greater 50 μm or less is desirable, 5 μm or greater 25 μm or less furthermore is desirable. In addition, one side of



【0040】これら無機顔料を被覆層に含有させることにより、被覆層を多孔質化する事ができ、インクの吸収速度を極めて速くすることができる。その結果、画質が向上し、インクが重ねた他の紙や他の物体に転写するという問題は解決される。

【0041】被覆層全体の水による膨潤率は、100%以上1000%以下であることが望ましく、150%以上500%以下であることが更に好ましい。ここで膨潤率とは、水を滴下したときの膨潤値を乾燥膜厚で割ったものに100を乗じた値である。膨潤挙動を制御することはインクのしみ込みや広がり制御する上で、またプリンター内での傷などを防止する上で極めて重要である。記録媒体の膜面pHは、記録媒体の保存性及び安全性の観点から、9以下であることが好ましい。ここで言う膜面pHとは、記録媒体の塗布面に、40μリットルの水を滴下し、1分後のpHを測定した値である。

【0042】記録媒体を構成する媒染剤含有層およびその他の層のバインダーには、親水性のものが好ましく用いられる。その例としては、特開昭62-253159号の(26)頁～(28)頁に記載されたものが挙げられる。具体的には、透明か半透明の親水性バインダーが好ましく、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体等のタンパク質またはセルロース誘導体、デンプン、アラビアゴム、デキストラン、プルラン等の多糖類のような天然化合物と、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体、その他の合成高分子化合物が挙げられる。また、特開昭62-245260号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち-COOMまたは-SO<sub>3</sub>M(Mは水素原子またはアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマーとの共重合体(例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学(株)製のスミカゲルL-5H)も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0043】本発明の記録媒体の媒染層には、バインダーを添加してもよい。用いられるバインダーとしては、上記の親水性バインダーを広く用いることができるが、ポリビニルアルコールおよびその誘導体が好ましく、特にポリビニルアルコールの鹸化度が90%以下が好ましい。

【0044】本発明の記録媒体にはマット剤を用いることができる。マット剤としては、従来公知のものを使用できる。マット剤は、写真技術分野においてよく知られており、親水性有機コロイドバインダー中に分散可能な無機または有機材料の不連続固体粒子であると定義できる。無機のマット剤の

【0040】 Making porous coating layer it is possible by containing these inorganic pigment in the coating layer, quite can make absorption rate of ink quick to do. As a result, problem that is solved image quality improves, copies to the other paper and other physical article which ink repeats.

【0041】 As for swelling ratio by water of coating layer entirety, it is desirable to be at 100 % or higher 1000 % or lower, furthermore it is desirable to be a 150 % or higher 500 % or lower. swelling ratio, when dripping water, is value multiply 100 in those which divide swelling value with dry film thickness here. To control swelling behavior, staining of ink and when controlling the spreading, quite it is important in addition when preventing scar etc inside printer. As for film surface pH of recording medium, from storage property of recording medium and the viewpoint of safety, it is desirable to be a 9 or less. It is a value which film surface pH referred to here, dripped water of the 40 liter to coated surface of recording medium, measured pH after the 1 min.

【0042】 It can use to binder of mordant dye containing layer and other layers which form the recording medium, hydrophilic ones desirably. As example, you can list those which are stated in (26) page to (28) page of the Japan Unexamined Patent Publication Showa 62 - 25 31 59 number. Concretely, hydrophilic binder of transparent or semitransparent is desirable, the for example gelatin, can list natural compound and poly vinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, acrylamide polymer and the other synthetic polymer compound gelatin derivative or other protein or cellulose derivative, starch, gum arabic, dextran and pullulan or other polysaccharide like. In addition, superabsorbent polymer namely homopolymer or this vinyl monomer of vinyl monomer which possesses - COOM or - SO<sub>3</sub>M which are stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62 - 245260 number etc (As for M hydrogen atom or alkali metal) or also copolymer (Sumika Gel L - 5H or for example sodium methacrylate, ammonium methacrylate and Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) make) of other vinyl monomer is used. These binder can also use 2 kinds or more combining.

【0043】 It is possible to add binder to mordant layer of recording medium of this invention. Above-mentioned hydrophilic binder can be used widely as binder which is used, but poly vinyl alcohol and its derivative are desirable, degree of saponification of the especially poly vinyl alcohol 90 % or lower is desirable.

【0044】 Matting agent can be used to recording medium of this invention. As matting agent, those of prior public knowledge can be used. We put matting agent, in photograph technological field well being known, it can define that it is a discontinuous solid particle of dispersible inorganic or organic

例としては酸化物（例えば二酸化珪素、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、アルカリ土類金属塩（例えば硫酸塩や炭酸カルシウム等）、画像を形成しないハロゲン化銀粒子（塩化銀や臭化銀等でさらにハロゲン成分として沃素原子がわずかながら入ってもよい）やガラス等である。このほかに西独特許 2,529,321 号、英国特許第 760,775 号、同 1,260,772 号、米国特許第 1,201,905 号、同 2,192,241 号、同 3,053,662 号、同 3,062,649 号、同 3,257,206 号、同 3,322,555 号、同 3,353,958 号、同 3,370,951 号、同 3,411,907 号、同 3,437,484 号、同 3,523,022 号、同 3,615,554 号、同 3,635,714 号、同 3,769,020 号、同 4,021,245 号、同 4,029,504 号等に記載されている無機マツト剤を用いることもできる。

【0045】また、有機のマツト剤の例には、デンプン、セルロースエステル（例えば、セルロースアセテートプロピオネート等）、セルロースエーテル（例えばエチルセルロース等）、合成樹脂等である。合成樹脂の例としては、水不溶または難溶性合成ポリマーであり、例えばアルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、グリシシリル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ビニルエステル（例えば酢酸ビニル）、アクリロニトリル、オレフィン（例えばエチレン等）、スチレン、ベンゾグアナミン、ホルムアルデヒド縮合物などの単独もしくは組み合わせ、またはこれらとアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、スルホアルキル（メタ）アクリレート、スチレンスルホン酸等の組み合わせを単量体成分とするポリマーを用いることができる。その他エポキシ樹脂、ナイロン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリ塩化ビニリデン等も用いることができる。このほかに、英国特許第 1,055,713 号、米国特許第 1,939,213 号、同 2,221,873 号、同 2,268,662 号、同 2,322,037 号、同 2,376,005 号、同 2,391,181 号、同 2,701,245 号、同 2,992,101 号、同 3,079,257 号、同 3,262,782 号、同 3,443,946 号、同 3,516,832 号、同 3,539,344 号、同 3,591,379 号、同 3,754,924 号、同 3,767,448 号、特開昭 49-106821 号、同 57-14835 号等に記載されているマツト剤を用いることができる。

【0046】なかでも、ポリメチルメタクリレート（例えば総研化学（株）製の SG-6）、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合ポリマー（例えば商品名エポスター；日本触媒化学工業（株）製：既存化学物質 7-31 等）、ポリオレフィン（例えば商品名フロービーズ LE-1080、CL-2080、HE-5023；製鉄化学製あるいは商品名ケミ

material in hydrophilicity organic colloid binder. oxide (Such as for example silicon dioxide, titanium dioxide, magnesium oxide and aluminum oxide), alkaline earth metal salt (Such as for example sulfate and calcium carbonate), it is silver halide particle which does not form the image (Furthermore as halogen component iodine atom with such as silver chloride and silver bromide little it is possible to enter.) and a glass etc. example of matting agent of inorganic. In addition West German Patent 2,529,321 number, It is possible also to use inorganic matting agent which is stated in British Patent No. 760,775 number, same 1,260,772 number, U. S. Patent No. 1,201,905 number, same 2,192,241 number, same 3,053,662 number, same 3,062,649 number, same 3,257,206 number, same 3,322,555 number, same 3,353,958 number, same 3,370,951 number, same 3,411,907 number, same 3,437,484 number, same 3,523,022 number, same 3,615,554 number, same 3,635,714 number, same 3,769,020 number, same 4,021,245 number and same 4,029,504 number etc.

【0045】In addition, as example of matting agent of organic, starch and the cellulose ester (Such as for example cellulose acetate propionate), cellulose ether (Such as for example ethyl cellulose), it is a synthetic resin etc. As example of synthetic resin, it is a water-insoluble or a poorly soluble synthetic polymer, for example alkyl (meth)acrylate, the alkoxy alkyl (meth)acrylate, the silyl (meth)acrylate, (meth)acrylamide, vinyl ester (for example vinyl acetate), acrylonitrile and the olefin (Such as for example ethylene), styrene, benzoguanamine and formaldehyde condensate or other alone or it combines, or these and it can use polymer which designates acrylic acid, methacrylic acid, the unsaturated dicarboxylic acid, hydroxyalkyl (meth)acrylate, sulfo alkyl (meth)acrylate and styrene sulfonic acid or other combination as monomer component. In addition you can use also epoxy resin, nylon, polycarbonate, the phenolic resin, poly vinyl carbazole and poly vinylidene chloride etc. In addition, matting agent which is stated in British Patent No. 1,055,713 number, U. S. Patent No. 1,939,213 number, same 2,221,873 number, same 2,268,662 number, same 2,322,037 number, same 2,376,005 number, same 2,391,181 number, same 2,701,245 number, same 2,992,101 number, same 3,079,257 number, same 3,262,782 number, same 3,443,946 number, same 3,516,832 number, same 3,539,344 number, same 3,591,379 number, same 3,754,924 number, same 3,767,448 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 49-106821 number and same 57-14835 number etc can be used.

【0046】polymethylmethacrylate (SG-6 of for example Soken Chemical & Engineering Ltd. make), benzoguanamine formaldehyde condensation polymer (for example tradename E poster; Nippon Shokubai Co. Ltd. (DN 69-054-0968) Ltd. make: such as existing chemical substance 7-31), polyolefin (for example tradename flow beads LE-1080, CL-2080 and

パールV-100; 三井石油化学製)、ポリスチレンビーズ (モルテックス社製)、ナイロンビーズ (モルテックス社製)、AS樹脂ビーズ (モルテックス社製)、エポキシ樹脂ビーズ (モルテックス社製)、ポリカーボネート樹脂 (モルテックス社製) 等が好ましい。アルカリ可溶性マツト剤として特開昭53-7231号、同58-66937号、同60-8894号記載のメタクリル酸アルキル/メタクリル酸共重合体等のアルカリ可溶マツト剤、特開昭58-166341号記載のアニオン性基を有するアルカリ可溶性ポリマーを用いることもできる。これらのマツト剤は、併用してもよい。例えば、モース硬度の異なる2種以上の微粒子粉末の併用、平均粒子径の異なる2種以上の球形マツト剤の併用、媒染層にシリカのような不定形のマツト剤とバック層にポリメチルメタクリレートのような球形のマツト剤を併用する等である。

[0047] また、本発明の記録媒体の構成層 (バック層を含む) には、耐接着性の改良、膜強度の改良、カールバランスの改良、インクの吸収速度改良などの目的でシリカ、特にコロイド状シリカを含有させてもよい。コロイド状シリカは、平均粒子径が7 $\mu$ m~500 $\mu$ mで主成分は二酸化珪素であり、少量成分としてアルミナあるいはアルミン酸ナトリウム等を含んでいてもよい。また、これらのコロイド状シリカには安定剤として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム等の無機塩基やテトラメチルアンモニウムイオンのような有機塩が含まれていてもよい。特にコロイド状シリカの安定剤としては水酸化カリウムあるいは水酸化アンモニウムからなるコロイド状シリカが好ましい。これらコロイド状シリカについては例えば、イーゴン、マテジェヴィック (Egon Matijevic) 編、サーフィス アンド コロイド サイエンス (Surface and Colloid Science) の第6巻、3~100頁 (1973年、ジョン ウィリー アンド サンズ (John Wiley & Sons)) に詳細に述べられている。コロイド状シリカの具体的な例としては、デュポン社 [E. I. du Pont Nemours & Co. (USA)] から Ludox AM, Ludox AS, Ludox LS, Ludox TM, Ludox HS 等の商品名で、日産化学 (株) (日本、東京) から スノーテックス20、スノーテックスC、スノーテックスN、スノーテックスO 等の商品名で、Monsant Co. (USA) からは Syton C-30、Syton 200 等の商品名で、また Nalco Chem. CO (USA) からは Nalcoag 1030、Nalcoag 1060、Nalcoag ID-21-64 等の商品名で市販しているものが挙げられる。コロイド状シリカの好ましい使用量は、構成層の固形分量に対して乾燥重量比で0.05~5.0で、特に好ましくは0.2~2.5である。

HE-5023; iron making chemistry make or tradename Chemipal V-100; Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037) make), the polystyrene beads (mole tex supplied), nylon beads (mole tex supplied), AS resin beads (mole tex supplied) and epoxy resin beads (mole TEX supplied), polycarbonate resin (mole TEX supplied) etc is desirable even among them. It is possible also to use alkali solubility polymer which possesses alkyl methacrylate / methacrylic acid copolymer or other alkali soluble matting agent which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 53-7231 number, same 58-66937 number and same 60-8894 number as alkali soluble matting agent and anionic group which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-166341 number. It is possible to jointly use these matting agent. matting agent of sphere like polymethylmethacrylate in matting agent and backing layer of the amorphous like silica in combined use of microparticle powder of 2 kinds or more where for example Mohs hardness differs, combined use and mordant layer of sphere matting agent of the 2 kinds or more where average particle diameter differs is jointly used such as.

[0047] In addition, it is possible to constituent layer (backing layer is included.) of recording medium of the this invention, to contain silica and especially colloidal silica with absorption rate revised or other object of improvement of adhesion resistance, improvement of film strength, improvement and ink of curl balance. As for colloidal silica, average particle diameter being 7 m to 500 m, as for main component it is asilicon dioxide, it is possible to include alumina or sodium aluminate etc as the trace component. In addition, as stabilizer like sodium hydroxide, potassium hydroxide, lithium hydroxide, the ammonium hydroxide or other inorganic base and tetramethyl ammonium ion organic salt may be included by these colloidal silica. Especially colloidal silica which consists of potassium hydroxide or ammonium hydroxide as the stabilizer of colloidal silica is desirable. for example Egon Matijevic (Egon Matijevic) compilation, Volume 6 of surfice and colloid Science (Surface and Colloid Science), it is expressed to 3 to 100 page (1973 and John Wiley and sons (John Wiley & Sons, Inc.)) in detail concerning these colloidal silica. As concrete example of colloidal silica, from Dupont Co. (E.I. du Pont Nemours & Co. (USA)) with Ludox AM, Ludox AS, Ludox LS, Ludox TM, Ludox HS or other tradename, from the Nissan Chemical Industries, Ltd. (DB 69-054-4069) (Japan and Tokyo) with Snotex 20, Snotex C, Snotex N and Snotex O or other tradename, from the Monsanto Co. (USA) with Syton C-30 and Syton 200 or other tradename, in addition you can list those which have been marketed with Nalcoag 1030, Nalcoag 1060 and Nalcoag ID-21-64 or other tradename from the Nalco Chem. CO (USA). amount used where colloidal silica is desirable, with 0.05 to 5.0, is particularly preferably 0.2 to 2.5 with dry weight ratio vis-a-vis solids content of constituent

layer.

【0048】本発明において、各種薬品の分散液あるいは塗布液の腐敗を防止するため、記録媒体に防菌防バイ剤を用いることが好ましい。本発明において使用される防菌防バイ剤としては水溶性のものなら何でもよいが、具体的にはチアゾリルベンズイミダゾール系化合物、イソチアゾロン系化合物、クロロフェノール系化合物、ブロモフェノール系化合物、チオシアン酸やイソチアン酸系化合物、酸アジド系化合物、ダイアジンやトリアジン系化合物、チオ尿素系化合物、アルキルグアニジン化合物、4級アンモニウム塩、有機スズや有機亜鉛化合物、シクロヘキシルフェノール系化合物、イミダゾールおよびベンズイミダゾール系化合物、スルファミド系化合物、塩素化イソシアヌル酸、ナトリウム等の活性ハロゲン系化合物、キレート剤、亜硫酸化合物、ペニシリンに代表される抗生物質等種々の防バクテリア剤や防カビ剤がある。また、その他L. Eウエスト (L. E. West)、ウォーター クオリティ クライテリア (Water Quality Criteria) Phot. Sci. and Eng., Vol 9, No 6 (1965) 記載の殺菌剤；特開昭57-8542号、同58-105145号、同59-126533号、同55-111942号及び同57-157244号記載の各種防バイ剤；堀口博著「防菌防黴の化学」(昭和57年三共出版) 記載の防菌防バイ剤などを用いることができる。

【0049】本発明の記録媒体に用いられる硬膜剤には特別な制限はなく、公知の硬膜剤、例えばアルデヒド系 (ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド等)、アジリジン系 (例えば、PBレポート19, 921、米国特許第2, 950, 197号、同第2, 964, 404号、同第2, 983, 611号、同第3, 271, 175号の各明細書、特公昭46-40898号、特開昭50-91315号の各公報に記載のもの)、イソオキサゾール系 (例えば、米国特許第331, 609号明細書に記載のもの)、エポキシ系 (例えば米国特許第3, 047, 394号、西独特許第1, 035, 663号、英国特許第1, 033, 518号の各明細書、特公昭48-35495号公報に記載のもの)、ビニールスルホン系 (例えば、1, 3, 5-トリアクリロニトリル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス (ビニルスルホン) メチルエーテル、N, N'-エチレン-ビス (ビニルスルホン) アセタミド) エタン、N, N'-トリメチレン-ビス (ビニルスルホン) アセタミド) 等、また例えば、PBレポート19, 920、西独特許第1, 100, 942号、同2, 337, 412号、同2, 545, 722号、同2, 635, 518号、同2, 742, 308号、同2, 749, 260号、英国特許第1, 251, 091号、特願昭45-54236号、同48-110996号、米国特許第3, 539, 644号、同第3, 490, 911号の各明細書に記載のもの)、アクリロイル系 (例えば、特願昭48-279

[0048] Regarding to this invention, in order to prevent dispersion of various chemical or spoilage of coating solution, it is desirable to use themold repellancy biocide for recording medium. Regarding to this invention, as mold repellancy biocide which is used if water soluble ones it is good anything, the Concrete thiazolyl benzimidazole compound, iso thiazolone compound, chlorophenol compound, bromophenol compound, thiocyanic acid and iso thiane acid compound, the acid azido compound, diazine and triazine type compound and thiourea compound, alkyl guanidine compound, the quaternary ammonium salt, organic tin and organozinc compound, cyclohexyl phenol type compound, imidazole and benzimidazole compound, sulfamide compound, chlorinated isocyanuric acid and sodium or other activity haloben compound, avarious antibacterial agent and a fungicide such as chelator, sulfurous acid compound and antibiotic which is represented in pennicilin there is. In addition, in addition L.E waist (L.E. West) and wクオ jp9 T. ク Laテ rear (Water Quality Criteria) Phot. Sci. and Eng., Vol 9, microbicide which is stated in No6(1965); various biocide which are stated in Japan Unexamined Patent Publication Show: 57 - 8542 number, same 58 - 105145 number, same 59 - 126533 number, same 55 - 111942 number and same 57 - 157244 number; mold repellancy biocide etc which is stated in Horiguchi Hiroshi author "chemistry of mold repellancy antimildew" (1982 year Sankyo Shuppan) can be used.

[0049] In film hardener which is used for recording medium of his invention special restriction it to be, film hardener of public knowledge, for example aldehyde type (Such as formaldehyde glyoxal anグ jp11 taデヒド), aziridine (Each Specification of for example PB report 19,921, U. S. Patent No. 2,950,197 number, same No. 2,964,404 number, same No. 2,983, 611 number and same No. 3,271,175 number, those which are stated in each disclosure of the Japan Examined Patent Publication Sho 46 - 40898 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 50 - 91 31 5 number. ), isoxazole (Those which are stated in for example U. S. Patent No. 3 31, 609 specification. ), epoxy (Each Specification of for example U. S. Patent No. 3,047,394 number, West German Patent No. 1,035,663 number and British Patent No. 1,033, 518 number, those which are stated in Japan Examined Patent Publication Sho 48 - 35495 disclosure. ), vinyl sulfone (for example 1,3,5 - triacrylonitrile - hexahydro - s - triazine, bis (vinyl sulfonyl) methyl ether, N,N - ethylene - bis (vinyl sulfonyl acetamide) ethane and N, N' - trimethylene - bis (vinyl sulfonyl acetamide) etc, those which in addition are stated in each Specification of for example PB report 19,920, the West German Patent No. 1,100,942 number, same 2,337,412 number, same 2,545,722 number, same 2,635,518 number, same 2,742, 308 number, same 2,749,260 number, British Patent No. 1,251,

49号、米国特許第3,640,720号の各明細書に記載のもの)、カルボジイミド系(例えば、米国特許2,938,892号、同4,043,818号、同4,061,499号の各明細書、特公昭46-38715号公報、特願昭49-15095号記載のもの)、トリアジン系(例えば、2,4-ジクロール-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど、また、例えば、西独特許第2,410,973号、同2,553,915号、米国特許第3,325,287号の各明細書、特開昭52-12722号公報に記載のもの)、N-メチロール系(ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど)、ジオキサン誘導体(2,3-ジヒドロキシジオキサンなど)、ムコハロゲン酸系(ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸など)、ジアルデヒドデンプン、1-クロール-6-ヒドロキシトリアジニル化ゼラチン、マレイミド系、アセチレン系、メタスルホン酸エステル系の硬膜剤を用いることができる。

【0050】また高分子硬膜剤としては、例えば、米国特許3,396,029号に記載のアルデヒド基を有するポリマー(例えばアクロレインの共重合体など)、同第3,362,827号、リサーチ・ディスクロイジャー17333号(1978)などに記載のジクロロトリアジン基を有するポリマー、米国特許第3,623,878号に記載のエポキシ基を有するポリマー、リサーチ・ディスクロイジャー16725号(1978)、米国特許第4,161,407号、特開昭54-65033号、同56-142524号公報などに記載の活性ビニル基あるいはその前駆体となり得る基を有するポリマー、及び特開昭56-66841号公報に記載の活性エステル基を有するポリマーなどが挙げられる。硬膜剤の添加量は任意であるが、通常、構成素材のうち硬膜剤と反応しうるものの約0.01~30wt%、特に0.1~10wt%が適当である。

【0051】記録媒体の構成層には、塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止などの目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は、特開昭62-173463号、同62-183457号などに記載されている。また、上記目的で、有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8~17欄、特開昭61-20994号、同62-135826号などに記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂など

091number, Japan Patent Application Sho 45 - 54236 number, same 48 - 110996 number, U. S. Patent No. 3,539,644 number and the same No. 3,490,911 number. ), acryloyl (Those which are stated in each Specification of for example Japan Patent Application Sho 48 - 27949 number and U. S. Patent No. 3,640,720 number. ), the carbodiimide (Each Specification of for example U.S. Patent 2,938,892 number, same 4,043,818 number and same 4,061,499 number, those which are stated in Japan Examined Patent Publication Sho 46 38715 disclosure and Japan Patent Application Sho 49 - 15095 number. ), triazine type (for example 2,4-di chloro - 6 - hydroxy - S - triazine etc, in addition, each Specification of for example West German Patent No. 2,410,973 number, same 2,553,915 number and U. S. Patent No. 3,325,287 number, those which are stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 52 - 12722 disclosure. ), N - methylol type (Such as dimethylol urea and methylol dimethyl hydantoin), dioxane derivative (Such as 2,3-di hydroxy dioxane), mucohalic acid system (Such as mucochloric acid and mucophenoxychlor acid), dialdehyde starch and 1 - chloro - 6 - hydroxy triazinyliized gelatin, maleimide system and acetylenesystem, film hardener of meta sulfonic acid ester type can be used.

【0050】In addition as polymer film hardener, polymer which possesses aldehyde group which is stated in for example U.S. Patent 3,396,029 number (Such as copolymer of for example acrolein), polymer and research \* disk Roy jar 16725 number which possess epoxy group which is stated in polymer and U. S. Patent No. 3,623,878 number which possess dichlorotriazine group which is stated in same No. 3,362,827 number and research \* disk Roy jar 17333 number (1978) etc (1978), the activity vinyl group which is stated in U. S. Patent No. 4,161,407 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 54 - 65033 number and the same 56 - 142524 disclosure etc or you can list polymer, and possesses the active ester group which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 56 - 66841 disclosure polymer etc which possess the basis which can become precursor. addition quantity of film hardener is option, but usually, approximately 0.01 to 30 wt% of those which can react with inside film hardener of the constituent raw material, especially 0.1 to 10 wt% is suitable.

【0051】Various surfactant can be used to constituent layer of recording medium, with coating assisting agent, the release improvement, lubrication and antistatic or other object. embodiment of surfactant, is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62 - 173463 number and same 62 - 183457 number etc. In addition, with above-mentioned object, it is possible to make the organofluorine compound include. As representative example of organofluorine compound, Japan Examined Patent Publication Sho 57 - 9053 number 8th to 17 column, you can list the fluorine-based surfactant or fluorine oil

の疎水性フッ素化合物が挙げられる。

【0052】記録媒体の構成層には、塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止などの目的で高沸点有機溶剤を用いることができる。具体的には特開昭62-253159号の(25)頁、同62-245253号などに記載されたものがある。更に、上記目的のために、各種シリコンオイル(ジメチルシリコンオイルからジメチルシロキサンに各種の有機基を導入した変性シリコンオイルまでの総てのシリコンオイル)を使用できる。その例としては、信越シリコン(株)発行の「変性シリコンオイル」技術資料P6-18Bに記載の各種変性シリコンオイル、特にカルボキシ変性シリコン(商品名X-22-3710)などが有効である。また、特開昭62-215953号、同63-46449号に記載のシリコンオイルも有効である。

【0053】記録媒体の構成層(バック層を含む)には、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止などの膜物性改良の目的で種々のポリマーラテックスを含有させることができる。具体的には、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-1100666号等に記載のポリマーラテックスのいずれも使用できる。特に、ガラス点移転の低い(40℃以下)ポリマーラテックスを媒染層に用いると、媒染層のひび割れ防止・カール改良を行うことができ、また、ガラス転移点が高いポリマーラテックスをバック層に用いるとカール防止効果が得られる。

【0054】記録媒体の構成層には、一般式(I)で表わされる化合物と併用して退色防止剤を用いてもよい。退色防止剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、あるいはある種の金属錯体がある。酸化防止剤としては、例えばクロマン系化合物、クラマン系化合物、フェノール系化合物(例えばヒンダードフェノール類)、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系化合物がある。また、特開昭61-159644号記載の化合物も有効である。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物(米国特許第3,533,794号など)、4-チアゾリドン系化合物(米国特許第3,352,681号など)、ベンゾフェノン系化合物(特開昭46-2784号など)、その他特開昭54-48535号、同62-136641号、同61-88256号などに記載の化合物がある。また、特開昭62

or other oil fluorine type compound or tetrafluoroethylene resin or other solid state fluorine compound resin or other hydrophobic fluorine compound which are stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 61 - 20994 number and same 62 - 135826 number etc.

[0052] High boiling point organic solvent can be used to constituent layer of recording medium, with coating assisting agent, the release improvement, lubrication and antistatic or other objective. There are some which are stated concretely in (25) page and the same 62 - 245253 number etc of Japan Unexamined Patent Publication Showa 62 - 25 31 59 number. Furthermore, because of above-mentioned objective, various silicone oil (From dimethyl silicone oil introduces various organic group into dimethylsiloxane all silicone oil to the modified silicone oil which) can be used. As example, various modified silicone oil and especially carboxy-modified silicone (tradename X - 22 - 3710) etc which are stated in "modified silicone oil" technical literature P6 - 18B of Shinetsu Silicone KK issue are effective. In addition, also silicone oil which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62 - 215953 number and the same 63 - 46449 number is effective.

[0053] In constituent layer (backing layer is included.) of recording medium, various polymer latex can be contained with the object of crack prevention or other film property improvement of dimension stabilization, the curl prevention, deposition prevention and film. In each case of polymer latex which concretely, is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62 - 245258 number, same 62 - 1316648 number and same 62 - 110066 number etc you can use. Especially, when (40 °C or below) polymer latex whose glass point moving is low is used for mordant layer, it is possible to do crack prevention \* curl improvement of mordant layer, in addition, when polymer latex where glass transition temperature is high is used for backing layer anticurl effect is acquired.

[0054] Jointly using with compound which is displayed with General Formula (I), making use of discoloration inhibitor it is good to constituent layer of recording medium. As discoloration inhibitor, there is a metal complex of for example antioxidant, ultraviolet absorber or a certain kind. As antioxidant, for example chroman compound, Raman compound, there is a phenol type compound (for example hindered phenols), a hydroquinone derivative, a hindered amine derivative and a spiroindane compound. In addition, also compound which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 61 - 159644 number is effective. As ultraviolet absorber, benzotriazole type compound (Such as U. S. Patent No. 3,533,794 number), 4 - thiazolidone compound (Such as U. S. Patent No. 3,352,681 number), benzophenone type compound (Such



— 260152号記載の紫外線吸収性ポリマーも有効である。金属錯体としては、米国特許第4,241,155号、同4,245,018号第3～36欄、同第4,254,195号第3～8欄、特開昭62-174741号、同61-88256号(27)～(29)頁、同63-199248号、特開平1-75568号、同1-74272号等に記載されている化合物がある。

【0055】有用な退色防止剤の例は特開昭62-215272号(125)～(137)頁に記載されている。記録媒体に画像形成された染料の退色を防止するための退色防止剤は予め記録媒体に含有させておいてもよいし、インクなどに含有させて外部から記録媒体に供給するようにしてもよい。上記の酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体はこれら同士を組み合わせ使用してもよい。

【0056】記録媒体には、蛍光増白剤を用いてもよい。特に記録媒体に蛍光増白剤を内蔵させるか、インクなどに含有させて外部から記録媒体に供給させるのが好ましい。その例としては、K. Veenkataraman編「The Chemistry of Synthetic Dyes」第V巻第8章、特開昭61-143752号などに記載されている化合物を挙げることができる。より具体的には、スチルベン系化合物、クマリン系化合物、ビフェニル系化合物、ベンゾオキサゾリル系化合物、ナフタルイミド系化合物、ピラゾリン系化合物、カルボスチリル系化合物などが挙げられる。蛍光増白剤は、退色防止剤と組み合わせ用いることができる。

【0057】本発明において記録媒体の支持体としては、特に限定されるものではないが、一般的には、紙、合成高分子(フィルム)が挙げられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類(例えばトリアセチルセルロース)またはこれらのフィルム中へ酸化チタンなどの顔料を含有させたもの、さらにポリプロピレンなどから作られるフィルム法合成紙、ポリエチレン等の合成樹脂パルプと天然パルプとから作られる混抄紙、ヤンキー紙、バライタ紙、コーティッドペーパー(特にキャストコート紙)、金属、布類、ガラス類等が用いられる。これらは、単独で用いることもできるし、ポリエチレン等の合成高分子で片面または両面をラミネートされた支持体として用いることもできる。この他に、特開昭62-253159号(29)～(31)頁に記載の支持体を用いることができる。これら

as Japan Unexamined Patent Publication Showa 46 - 2784 number), in addition there is a compound which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 54 - 48535 number, same 62 - 136641 number and same 61 - 88256 number etc. In addition, also ultraviolet light-absorbing polymer which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62 - 260152 number is effective. As metal complex, U. S. Patent No. 4,241 155 number, same 4,245,018 number Col.3-36, same No. 4, 254,195 number Col.3-8, Japan Unexamined Patent Publication Showa 62 - 174741 number, same 61 - 88256 number (27) to (29) page, there is a compound which is stated in same 63 - 199248 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1 - 75568 number and same 1 - 74272 number etc.

[0055] Example of useful discoloration inhibitor is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62 - 215272 number (125) to (137) page. To recording medium discoloration inhibitor in order to prevent fading of dye which image formation is done to recording medium may contain beforehand and, containing in ink, etc it is possible from outside to supply to recording medium. Above-mentioned antioxidant, it is possible to use ultraviolet absorber and the metal complex combining these fellows.

[0056] Making use of fluorescent whitener it is good to recording medium. Especially it builds in fluorescent whitener to recording medium, or contains in the ink etc and it is desirable from outside to supply to recording medium. As example, compound which is stated in K. Veenkataraman compilation "The Chemistry of Synthetic dyes" Vol.V Chap.8 and Japan Unexamined Patent Publication Showa 61 - 143752 number etc can be listed. more concretely, stilbene compound, coumarin compound, biphenyl compound, benzo oxazolyl compound, naphthalimide compound, you can list pyrazoline compound and carbostyryl compound etc. You can use fluorescent whitener, combining with discoloration inhibitor.

[0057] Regarding to this invention, it is not something which especially is limited as support of recording medium. Generally, you can list paper and synthetic polymer (film). Concrete, polyethylene terephthalate, polycarbonate, polyvinyl chloride, polystyrene, polypropylene, the polyimide and cellulose (for example triacetylcellulose) or to in film of these those which contain the titanium dioxide or other pigment. Furthermore blended paper, yankee paper, baryta paper and coated paper which are made from film method synthetic paper polyethylene or other synthetic resin pulp and natural pulp which are made from the polypropylene etc (Especially cast coated paper), metal, cloth and glass etc are used. These can also use with alone and, it is possible also to use as the support which one surface or both surfaces is laminated with polyethylene or other synthetic polymer. In addition, support

の支持体の表面に親水性バインダーとアルミナゾルや酸化スズのような半導性金属酸化物、カーボンブラックその他の帯電防止剤を塗布してもよい。

【0058】本発明において、特に好ましい支持体としては、両面をポリオレフィン（例えばポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン等のホモポリマー、これらの任意の組み合わせのコポリマーなど）でラミネートした紙やプラスチック支持体（ただし、ポリオレフィン中に、酸化チタン、酸化亜鉛などの白色顔料、コバルトブルーや群青、酸化ネオジムなどの色味づけ染料を含有させることが好ましい）が好ましい。

【0059】ポリオレフィン層の厚さに関して、特に制限はないが、10ないし100ミクロン、特に15ないし50ミクロン、更に20ないし35ミクロンが特に好ましい。ポリオレフィンの表面形状は鏡面、規則的な凹凸をつけたもの、不規則な凹凸をつけたものなど、任意の形状が可能であるが、特に記録媒体の構成層を塗布する面側は鏡面であることが好ましい。ポリオレフィン層の表面は、コロナ放電処理、火炎処理などの表面活性化処理を行い必要に応じて下塗り層を設け、その上に構成層を塗布して用いる。塗布面側のポリオレフィン中に含ませることのできる白色顔料については特に制限はないが、酸化チタン、酸化亜鉛が好ましく、特にアナターゼ型酸化チタンが好ましく、分散性を向上させるために50%以下の酸化亜鉛と併用することが好ましい。ポリオレフィンに含有させる白色顔料の量は、5重量%以上が好ましく、更に10ないし50重量%が好ましく、特に15%ないし30%が好ましい。

【0060】表面側のポリオレフィン中に含ませることのできる色味づけ顔料については、特に制限はないが、コバルトブルーや群青、酸化ネオジムなどの300℃以上のコーティング温度に耐えられるものが望ましい。色味づけ顔料の使用量は、白色顔料に対して0.1ないし3重量%である。表面反射特性をコントロールするためには、色味づけ顔料の選択と使用量が特に重要である。群青と称される顔料においても、メーカーや製造ナンバーにより色味が大きく異なるため、必要な表面反射特性になるよう、各種顔料を調合して使用することが望ましい。支持体が、酸化チタンなどの白色顔料を含有したポリエチレンラミネート紙である場合には、バック層は、帯電防止機能をもち表面抵抗率が $10^{12}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下になる様設計することが好ましい。

which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-25 31 59 number (29) to (31) page can be used. It is possible to apply semiconductive metal oxide and carbon black other antistatic agent like the hydrophilic binder and alumina sol and tin oxide in surface of these support.

[0058] Regarding to this invention, paper and plastic support ( However, in polyolefin, titanium dioxide, zinc oxide or other white pigment, cobalt blue and ultramarine blue and neodymium oxide or other color  $\text{づけ}$  it is desirable to contain dye. ) which laminate the both surfaces with polyolefin (Such as copolymer of combination of for example polyethylene, polystyrene, polyethylene terephthalate, polybutene or other homopolymer and these option) especially as desirable support, are desirable.

[0059] In regard to thickness of polyolefin layer, there is not especially restriction. 10 through 100 micron and especially 15 to 50 micron, furthermore 20 to 35 micron especially is desirable. As for surface profile of polyolefin those which attach mirror surface and the regular relief shape of option such as those which attach irregular relief is possible, but as for surface side which applies constituent layer of especially recording medium it is desirable to be a mirror surface. surface polyolefin layer, does corona treatment and flame treatment or other surface-activating treatment and provides the according to need undercoating, applies constituent layer on that and uses. Concerning white pigment which can make include in polyolefin of coated surface side there is not especially restriction. titanium dioxide and zinc oxide are desirable, especially anatase titanium dioxide is desirable, dispersivity it is desirable to jointly use with zinc oxide of the 50 % or lower in order to improve. As for quantity of white pigment which is contained in polyolefin, the 5 weight % or more is desirable, furthermore 10 to 50 weight % is desirable, especially 15 % or 30 % is desirable.

[0060] There is not especially restriction color sense which can make include in polyolefin of from  $\text{づけ}$  concerning pigment. Those which withstand coating temperature of cobalt blue and ultramarine blue and the neodymium oxide or other 300 °C or higher are desirable. color  $\text{づけ}$  amount used of pigment is 0.1 to 3 weight % vis-a-vis the white pigment. In order to control surface reflection characteristic, color sense  $\text{づけ}$  selection and amount used of pigment especially are important. Regarding pigment which is named ultramarine blue because color sense differs largely depending upon maker and production number, in order to become necessary surface reflection characteristic, compounding various pigment, it is desirable to use. When support, it is a polyethylene laminated paper which contains titanium dioxide or other white pigment, as for the backing layer, in order for surface resistance to become  $10^{12} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  or less, with antistatic function it is

【0061】本発明のインクジェット記録用記録液に用いられる染料は、例として特開平 8-253593 記載の染料や、特開平 9-26985 記載の染料を用いることができる。これらの染料は、そのまま、または、水性及び／又は有機溶剤に溶解、または、乳化分散、または、ポリマーによりカプセル化分散、など、液状にさせることにより、インクとして用いることができる。これら染料のインクへの添加量は、記録媒体との関係で決められる。このため、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックインク調整には、それぞれの色のインクにおいて、0.2～15重量%、望ましくは0.5～10重量%添加することが好ましい。

【0062】インクに用いることのできる溶剤の例を以下に挙げる。下記の溶媒は混合して用いることができる。例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、などの炭素数1～10のアルキルアルコール、；例えば、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラリン、デカリン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどで代表される脂肪族または芳香族炭化水素系溶剤、；例えば、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、ジクロロベンゼン、などのハロゲン化炭化水素系溶剤、；例えば、エチルエーテル、ブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、などのエーテル系溶剤、；例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、などのケトン系溶剤、；例えば、ギ酸エチル、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、フェニルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、などのエステル系溶剤、；例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール、；その他のアミン系、アミド系、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどの含窒素複素環系、パロラクトン、カプロラクトンなどのオキシカルボン酸系の分子内エステル系などの各種溶剤が挙げられる。

【0063】本発明のインクジェット記録液および本発明のポリマー媒染剤を含む記録用紙を用いて、画像形成させる方法はインクジェットプリントに用いると発明の効果が大きく表れるが、他の方法でも効果が得られる。例として挙げると、該記録媒体を該インクに直接浸析させてもよいし、該インクを該記録媒体に外部から吹き付けてもよいし該インクを含む塗膜をつくり熱をもちいて該記録媒体に染料を転写させてもよい（例として、昇華型熱転写プリントなど）。|

desirable to design.

[0061] Dye which is used for recording liquid for inkjet recording of this invention can use dye which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-253593 as example and dye which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-26985. That way, or, it melts these dye, in aqueous and/or organic solvent, encapsulation it does, emulsification or, with polymer and it can use by, such as dispersion making liquid state and, as ink. addition quantity to ink of these dye is decided in connection with recording medium. Because of this, 0.2 to 15 weight %, it is desirable in yellow, magenta, cyan and black ink adjustment in ink of respective color, the 0.5 to 10 weight % to add desirably.

[0062] Example of solvent which can use for ink is listed below. Mixing, you can use below-mentioned solvent. for example; water, methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, s-butyl alcohol, t-butyl alcohol, isobutyl alcohol, pentyl alcohol, hexyl alcohol, heptyl alcohol, octyl alcohol, nonyl alcohol, decyl alcohol and or other carbon number 1 to 10 alkyl alcohol; aliphatic or aromatic hydrocarbon solvent which is represented with for example cyclopentane, hexane, cyclohexane, the heptane, octane, nonane, decane, undecane, dodecane, the tridecane, tetralin, decalin, benzene, toluene and xylene etc.; for example carbon tetrachloride, trichloroethylene, tetrachloroethane, dichlorobenzene and or other halogenated hydrocarbon solvent; for example ethyl ether, butyl ether, ethyleneglycol diethyl ether, ethyleneglycol monoethyl ether and or other ether group solvent; for example acetone, methyl ethyl ketone, methylpropyl ketone, methyl amyl ketone, cyclohexanone and or other ketones solvent; the for example ethyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, phenyl acetate, the ethyleneglycol monoethyl ether acetate, ethyl lactate and or other ester solvent; for example ethyleneglycol, propylene glycol and glycerine or other polyhydric alcohol; the other amine type, amide type and N-methyl-2-pyrrolidone, 1,3-di methyl-2-imidazolidinone or other nitrogen-containing heterocycles system, you can list intramolecular ester type or other various solvent of valerolactone and caprolactone or other hydroxy carboxylic acid type.

[0063] As for method which image formation is done when it uses for ink jet printing, the Effect of Invention is expressed largely, making use of inkjet recording liquid of this invention and recording paper which includes polymer mordant dye of this invention, but effect is acquired even with other method. When you list, as example dampen splitting/analysis it is possible to designate said recording medium directly as said ink and, it is possible to blow the said ink to said recording medium

【0064】インクジェットプリント方式を用いて、本発明の画像形成を行う場合には、本発明のインクジェット記録用記録液に、必要に応じて保湿剤、溶解化剤を含有することができる。これらの保湿剤、溶解化剤としては、特公昭58-27762号に記載されたものが好適である。具体的には、5～7員含窒素複素環式ケトン化合物の少なくとも一種と、脂肪族スルホン化合物、脂環式スルホン化合物または脂環式スルホキシド化合物の少なくとも1種、と組み合わせたものが望ましい。

【0065】これらの化合物は、保湿剤および溶解化剤として著しい効果を示し、従来公知の親水性有機溶剤としてのアルキレングリコール類、アルキレングリコールのアルキルエーテル類、カルボン酸アミド誘導体、ラクトン類、ジオキシエチレン、硫黄化合物、アルコールアミン類、一価、二価または三価アルコール類、炭酸エステル類、尿素誘導体、エチレンオキシド付加物、N-ビニル-2-ピロリドンオリゴマー、ヒドロキシプロピルセルロースなどの繊維素誘導体、などを添加してもそれらの効果の減少を示さない。また、保湿剤は、ノズルの目詰まりの原因の1つとして色素およびその他の化合物の乾きによる固化防止のための作用を有する。

【0066】更にノズルの目詰まりのもう一つの原因としては、微の発生と、それによる凝集物の発生が考えられ、防微剤も添加される。微またはバクテリアはインクジェット印刷装置におけるインク流路、保存タンク、ノズルなどあらゆる部分に生存しており、栄養源、温度、湿度などの増殖にできた条件が整えば、微またはバクテリアは著しく増殖し、コロニーの発生、染料をはじめとする組成物を取り込んだ凝集物を生じ、目詰まりの原因を作る。

【0067】本発明の画像形成方法にインクジェットプリント方式を用いた場合、インクジェットプリントの方式には、全く制限がなく、連続式、オンデマンド式を問わず本発明の画像形成方法を用いることができる。インクジェットのヘッドの方式にも制限はなく、ピエゾ方式、バブルジェット方式、サーマルジェット方式、あるいは超音波を用いた方式を始めとするあらゆるプリンターに好ましく用いられる。インクジェットシステムの最近の進歩は著しく、例えば、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式、無色透明のインクを用いる方式など、数多くの新方式が提案、実用化されている。本発明の画像形成方法は、これらいずれの方式にも好ましくもちいられるが

from outside and it makes coating which includes said ink and it is possible to copy dye to said recording medium making use of heat, (As example, such as sublimation type thermal transfer printing).

[0064] Making use of ink jet printing system, when image formation of this invention is done, in the recording liquid for inkjet recording of this invention, according to need humectant and solubilization agent can be contained. These humectant, as solubilization agent, those which are stated in the Japan Examined Patent Publication Sho 58 - 27762 number are ideal. Concretely, at least one kind and aliphatic sulfone compound, alicyclic sulfone compound or alicyclic sulfoxide compound of the 5 to 7-member nitrogen-containing heterocyclic ketone compound at least 1 kind, with combination is desirable.

[0065] As for these compound, It shows considerable effect as humectant, and solubilization agent alkyl ethers of alkylene glycols and alkylene glycol as hydrophilic organic solvent of prior public knowledge, the carboxylic acid amide derivative, lactone, dioxy ethylene, sulfur compound, alcohol amines, monovalent, the divalent or trivalent alcohols, carbonate ester, urea derivative, ethylene oxide adduct and N-vinyl-2-pyrrolidone oligomer, adding hydroxypropyl cellulose or other cellulose derivative and, etc those it does not show the decrease of effect. In addition, humectant has action for solidification prevention due to drying of pigment and other compound as one of cause of the plugging of nozzle.

[0066] Furthermore as cause of another of plugging of nozzle, occurrence of mold and occurrence of agglomerate with that it is thought, also antifungal agent is added. As for mold or bacteria survival we have done in all portion, such as ink channel retention tank and nozzle in inkjet printing equipment nutrient source, the temperature and humidity or other can multiply and if condition which is done be prepared, mold or bacteria multiplies considerably, causes the agglomerate which takes in composition which begins occurrence and the dye of colony makes cause of plugging.

[0067] When ink jet printing system is used for image formation method of this invention, there is no restriction completely in system of ink jet printing, it can use image formation method of this invention regardless of continuous system and on demand system. There is no restriction even in system of head of inkjet, it is desirably used for all printer which begin system which uses the piezo system, bubble jet system, thermal jet system or ultrasound. Many new system such as system which improves image quality ink where concentration which recent progress of inkjet system is considerable, names for example photo ink is low system which large number injection is done, making use of ink of multiple where concentration differs substantially in same shade with small

、特にプリント速度が速く、濃度が低いインクを多量に噴射し、写真に近い画像を形成するプリンターにおいて、改良効果が顕著に発揮される。

【0068】

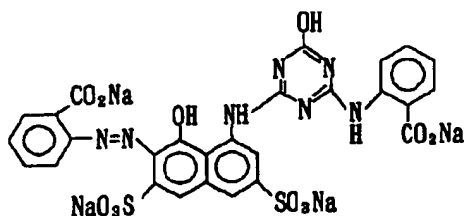
【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。なお、実施例中、部は重量部を意味する。

# <インクジェット記録用記録液-01の調整>

染料 1  
5 部

【0069】

【化14】



【0070】

N-メチルピロリドン  
20 部

ジエチレングリコール  
20 部

ポリエチレングリコール (PEG-300)  
5 部

水  
50 部

上記の組成混合物を50℃に加熱溶解し、平均孔径0.8 μm のマイクロフィルターにより濾過し、目的とするインクジェット記録用記録液100部を得た。

【0071】<記録紙101の作成>パルプ混合比LBKP/NBSP=6/4の上質紙(密度1.053、厚さ152 μm)の両面に、押し出しコーティング法により300℃でポリエチレンをラミネートし、反射支持体を作成した。裏面には密度0.923のポリエチレンに白色顔料として表面処

volume and system which uses ink of colorless and transparent being proposed and being utilized. image formation method of this invention is used for these each system desirably, but the especially printing speed is quick, ink where concentration is low spray is done in large amount, improvement effect is shown remarkably in printer which forms image which is close to photograph.

[0068]

[Working Example(s)] You explain below, concerning Working Example of this invention. Furthermore, in Working Example, part means parts by weight.

Adjustment of recording liquid - 01 for <inkjet recording

Dye 1 5 part

[0069]

[Chemical Formula 14]

[0070]

N-methyl-pyrrolidone 20 part

Diethylene glycol 20 part

Polyethylene glycol (PEG - 300) 5 part

Water 50 part

Thermal decomposition of the above-mentioned composition blend in 50 °C, it filtered due to microfilter of average pore diameter 0.8 μm, it acquired recording liquid 100 parts for inkjet recording which is made objective.

[0071] <Compilation of recording paper 101> In both surfaces of high quality paper (density 1.053 and thickness 152 μm) of pulp proportion LBKP/NBSP=6/4, polyethylene was laminated with 300 °C with extrusion coating method, reflective support was drawn up. To back surface for

理したチタンと色味付け顔料として第一化成社製の群青（青口及び赤口）を混合したものを用いた。表ポリエチレンの厚さは36 $\mu$ m、裏ポリエチレンの厚さは27 $\mu$ mであった。上記の樹脂被覆支持体上に以下の被覆層を塗設し、試料101を作成した。なお、各化合物の添加の主目的を（ ）内に示したが、添加の目的はそれに限らない。

## 【0072】

第一層：アルカリ処理ゼラチン

0 g/m<sup>2</sup>

化合物UV-01（蛍光増白剤）

0.3 g/m<sup>2</sup>

化合物H-02（硬膜剤）

0.8 g/m<sup>2</sup>

メタほう酸四水和塩（増粘剤）

1.0 g/m<sup>2</sup>

化合物W-04（界面活性剤）

0.2 g/m<sup>2</sup>

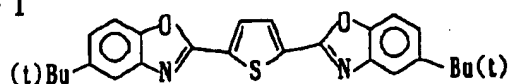
化合物F-08（防腐剤）

0.01 g/m<sup>2</sup>

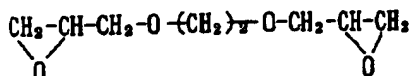
【0073】

【化15】

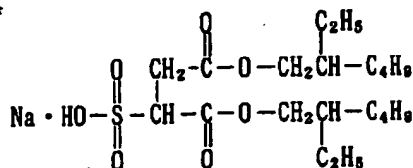
UV-01



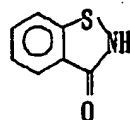
H-02



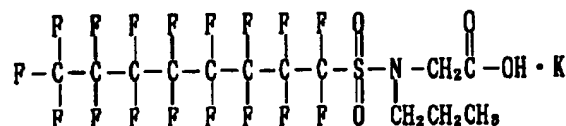
W-04



F-08



W-07



【0074】

polyethylene of density 0.923 those which mix ultramarine blue (blue mouth and red mouth) of Daiichi Kasei Sangyo Co., Ltd. supplied surface treatment are done as white pigment as titanium and the color sense attaching pigment which were used. As for thickness of chart polyethylene as for thickness of 36 m and the reverse side polyethylene it was a 27 m. coating layer below coating was done on above-mentioned resin coating support, the sample 101 was drawn up. Furthermore, main objective of addition of each compound was shown inside ( ), but it does not limit object of addition to that.

[0072]

1.	First layer : Alkali treated gelatin	1.0 g/m <sup>2</sup>
0.	Compound UV - 01 (fluorescent whitener)	0.03 g/m <sup>2</sup>
0.	Compound H - 02 (film hardener)	0.08 g/m <sup>2</sup>
0.	Meta boric acid four hydrate (thickener)	0.10 g/m <sup>2</sup>
0.	Compound W - 04 (surfactant)	0.02 g/m <sup>2</sup>
0.	Compound F - 08 (preservative)	0.001 g/m <sup>2</sup>

[0073]

[Chemical Formula 15]

[0074]

第二層：ポリビニルアルコールクラレ（株）製 PVA 420  
 7 g/m<sup>2</sup>  
 化合物 W-04（界面活性剤）  
 0.06 g/m<sup>2</sup>  
 [0075]

第三層：アルカリ処理ゼラチン

0.3 g/m<sup>2</sup>  
 総研化学（株）製 SG-6（マッティング剤）  
 0.18 g/m<sup>2</sup>  
 （ポリメチルメタクリレート 平均粒子径 12 μm）

化合物 W-04（界面活性剤）  
 0.02 g/m<sup>2</sup>  
 化合物 W-07（界面活性剤）  
 0.02 g/m<sup>2</sup>  
 化合物 F-08（防腐剤）  
 0.002 g/m<sup>2</sup>

[0076] 次にインクジェット記録用記録液-01に、一般式（1）の化合物（1）、（2）、（3）、（4）を水またはメタノールに溶解してインクジェット記録量の5重量%添加すること以外同様にして、インクジェット記録用記録液-02、インクジェット記録用記録液-03、インクジェット記録用記録液-04、インクジェット記録用記録液-05を作成した。

[0077] また、記録紙101の第二層にポリマー媒染剤として化合物 P-17 を 2.0 g/m<sup>2</sup> 添加すること以外同様にして記録紙102を作成した。さらに記録紙102の第二層に一般式（1）の化合物（1）、（2）、（3）、（4）を 1 mmol/m<sup>2</sup> 添加すること以外同様にして、記録媒体103、104、105、106を作成した。

[0078] 記録紙101から106を塗布後一週間室温に放置したのち、縦14.5 cm、横10 cmのはがきサイズに裁断し、インクジェット記録用記録液-01から05を用い、エプソン社製のインクジェットプリンター PM-700Cを用いて、べた画像の印字を行った。

[0079] プリントされたサンプルをアトラス C.I. 65 ウエザーメーターを用い、キセノン光（8万5千ルクス）を一週間照射した。キセノン光照射前後での画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、画像の光に対する堅牢性を染料残存率を求めて評価した。なお、染料残存率は、下記の式に従って求めた。

Second layer : Poly vinyl alcohol Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750) make PVA 420 7 g/m<sup>2</sup>  
 Compound W - 04(surfactant) 0.06 g/m<sup>2</sup>

[0075]

Third layer : Alkali treated gelatin 0.3 g/m<sup>2</sup>

Soken Chemical & Engineering Ltd. make SG - 6(mattin agent) 0.18 g/m<sup>2</sup>  
 (polymethylmethacrylate average particle diameter 12 m)

Compound W - 04(surfactant) 0.02 g/m<sup>2</sup>

Compound W - 07(surfactant) 0.02 g/m<sup>2</sup>

Compound F - 08(preservative) 0.002 g/m<sup>2</sup>

[0076] In recording liquid - 01 for inkjet recording, compound (1), (2), (3) of General Formula (I), melting (4) in the water or methanol next, recording liquid - 02 for inkjet recording, recording liquid - 03 for the inkjet recording, recording liquid - 04 for inkjet recording, it drew up recording liquid - 05 for inkjet recording the 5 weight % of inkjet recording quantity other than thing which adds to similar.

[0077] In addition, recording paper 102 was drawn up in second layer of recording paper 101 other than thing which 2.0 g/m<sup>2</sup> adds compound P - 17 to similar as polymer mordant dye. Furthermore recording medium 103, 104 and 105, 106 were drawn up in the second layer of recording paper 102 compound (1), (2), (3) of General Formula (I), other than thing which the 1 mmol / m<sup>2</sup> adds (4) to similar.

[0078] After applying after leaving in one week room temperature, vertical 14.5 cm, it cutoff recording paper 101 to 106 in postcard size of side 10 cm, it printed beta image making use of recording liquid - 01 to 05 for inkjet recording, making use of ink jet printer PM - 700C of the Epson supplied.

[0079] xenon light (80,000 5000 lux) one week was irradiated sample which is printed making use of Atlas C.I. 65 weatherometer. It measured image density at xenon light lighting front and back making use of the reflecting densitometer (X-Rite 310TR), seeking dye residue ratio, it appraised fastness for light of the image. Furthermore, following to below-mentioned formula, it sought the dye residue ratio.

【0080】式1

[0080] Formula 1

$$\text{染料残存率} = \frac{\text{キセノン光照射前のマゼンタ濃度}}{\text{キセノン光一週間照射後のマゼンタ濃度}} \times 100$$

これらの結果を表1に示した。

These results were shown in Table 1.

【0081】

[0081]

表1

Table 1

染料残存率	インクジェット記録		インクジェット		Inkjet recording		inkjet		dye residue ratio	
	用インク番号	記録紙番号	用インク番号	記録紙番号	Business ink number		recording paper number			
比較例 40	01	101	比較例 60	102	Comparative Example	01	101	40		
本発明 85	01	103	本発明 82	104	This invention	01	103	85		
本発明 81	01	106	本発明 75	101	This invention	01	106	81		
本発明 80	02	102	本発明 79	103	This invention	02	102	80		
本発明 78	02	104	本発明 77	105	This invention	02	104	78		
	02	105			This invention	02	105	77		



本発明 7 9	0 2	1 0 6	This invention	02	106	79
本発明 7 4	0 3	1 0 1	This invention	0 31 01	74	
本発明 8 4	0 3	1 0 2	This invention	0 31 02	84	
本発明 7 5	0 4	1 0 1	This invention	04	101	75
本発明 8 3	0 4	1 0 2	This invention	04	102	83
本発明 7 4	0 5	1 0 1	This invention	05	101	74
本発明 8 4	0 5	1 0 2	This invention	05	102	84

## 【0082】

【発明の効果】 以上のように、本発明によれば、光堅牢性に優れた画像を得ることができる。特に写真に近い画質を得ることができるインクジェットプリンターについては、画質以外の性能についても写真と比較されるようになり、光堅牢性が優れることは、大きな発明結果と言える。

## [0082]

[Effects of the Invention] Like above, according to this invention, image which is superior in the light fastness can be acquired. Especially, it reaches point where photograph it is compared concerning performance other than image quality concerning ink jet printer which can acquire image quality which is close to photograph, it can call that the light fastness is superior, result of big invention.